Google

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907038 5

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1858.

Biodiversity Heritage Library

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1858.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

74

VIER UND SIEBZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1858.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R . L

Inhalt

des vier und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Prag. Von Dr. Fr. Rochleder.	
	I. Gelber Farbstoff der Früchte von Gardenia grandiflora	1
	II. Gelbe Farbstoffe der grünen Theile von Thuja occidentalis	8
	III. Gerbsäure der grünen Theile von Thuja occidentalis	19
	IV. Verhalten der Weinsäure gegen Chloracetyl	26
	V. Bereitung von basisch-essigsaurem Bleioxyd	28
	VI. Galläpfel-Gerbstoff	—
II.	Ueber einige neue Verbindungen des Fluorkiesels. Von Dr. W. Knop	41
III.	Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Tantalsäure haltigen Mineralien. Von H. Rose	63
IV.	Ueber die arzneilich wirksamen Chinarinden Neu-Granadas. Von H. Karsten	66
V.	Ueber die Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie	67
VI.	Notizen.	
	1. Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige Salze	71
	2. Vivianit im Thierkörper	72
	3. Krystallisation übersättigter Lösungen	73
	4. Ueber den Cyanuräther	74
	5. Saure schwefelsaure Magnesia	75

Seite

6. Ueber ein Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtalidam . . . . . —
7. Ueber das Cinchonin 76
8. Ueber die Anwesenheit von Jod in den atmosphärischen Wässern 77
9. Ueber Silicium und Mangan 79
10. Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän . . . 80

Zweites Heft.

VII. Ueber die Wirkung des Phosphorchlorids auf Chlorbenzoyl. Von L. Schischkoff und A. Rosing . . 81

VIII. Ueber die Zusammensetzung des Formenamin, des Acetenamin und mehrerer analoger Basen. Von S. Cloëz . 84

IX. Ueber die rationelle Zusammensetzung einiger organischer Verbindungen. Von Woloot Gibbs 89

X. Ueber die Bildung des Indigblaus. Von Ed. Schunck 99

XI. Die Bestandtheile des Gehirns 103

XII. Ueber Bildung der Hippursäure im menschlichen Organismus 106

XIII. Ueber die reducirenden Eigenschaften des Harns gesunder Menschen. Von Prof. Ernst Brücke . . . 108

XIV. Ueber das Vorkommen von Zucker im Urin gesunder Menschen. Von Prof. Ernst Brücke 115

XV. Ueber die das Kupferoxyd reducirenden Bestandtheile des Harns 120

XVI. Notizen.

1. Nachweis sehr geringer Mengen löslicher Jodmetalle 123
2. Analyse des Carminspaths 124
3. Zur Geschichte des Inosits 125
4. Umwandlung der aus Fleisch gewonnenen in die gewöhnliche Milchsäure 126
5. Untersuchung der Tabake auf ihren Gehalt an Nicotin 127
6. Darstellung des Acetamids aus essigsaurem Ammoniak 128

Drittes Heft.

		Seite
XVII.	Versuche über die chemische Einwirkung von Wasser, Kohlensäure, Ammonsalzen etc. auf einige Gesteine und Erdarten. Von Dr. Theodor Dietrich . .	129
XVIII.	Ueber den Guano von den Inseln des caraibischen Meeres	147
XIX.	Zur Kenntniss der Ophiolithe	150
XX.	Ueber den Chalcodit	155
XXI.	Ueber eine neue Darstellungsweise einiger krystallisirter Mineralien. Von H. Ste.-Claire Deville und H. Caron	157
XXII.	Ueber den Isomorphismus der Fluosilicate und der Fluostannate, so wie über das Atomgewicht des Siliciums. Von C. Marignac	161
XXIII.	Ueber Jod-, Brom- und Chlor-Aluminium . . .	165
XXIV.	Ueber die oxalsauren Salze der schweren Metalloxyde	167
XXV.	Constitution des Knallquecksilbers	171
XXVI.	Ueber die Bildung des Indigblaus. Von Ed. Schunck	174
XXVII.	Identität der Nitrosalicyl- und Anilotinsäure . . .	181
XXVIII.	Glykolsäure aus Essigsäure	183
XXIX.	Notizen.	
	1. Ueber die elektrolytische Abscheidung des Kalium	185
	2. Ueber die Constitution des Aldehyds und Chloralayls	186
	3. Einwirkung von Ammoniak auf Allyltribromür .	187
	4. Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser	189
	5. Ueber die Spaltung des Piperins	191
	6. Ueber Chloralid	192

Viertes Heft.

XXX.	Ueber einige stickstoffhaltige Verbindungen. Von J. G. Gentele.	
	1. Bemerkungen über die knallsauren Salze . .	193
	2. Ueber das Mellon und einige hieher gehörige Verbindungen	196

		Seite
	3. Ueber die Entstehung des Mellons . . .	198
	4. Ueber die Zusammensetzung der Nitroprussidverbindungen	199
XXXI.	Ueber die Dampfdichte einiger unorganischer Substanzen. Von H. St.-Claire Deville und Troost	201
XXXII.	Ueber die verschiedenen Zustände des aus seinen Verbindungen ausgeschiedenen Schwefels. Von S. Cloëz	205
XXXIII.	Ueber die Acquivalente des Baryums, Strontiums und des Bleis. Von C. Marignac	209
XXXIV.	Ueber die Wirkung eines Gemenges aus einem oxydirenden und einem reducirenden Körper auf die Metalle und ihre Oxyde. Von H. Debray . .	218
XXXV.	Verbindungen des Mannits mit Kalk, Baryt und Strontian. Von Joseph Ubaldini . . .	221
XXXVI.	Ueber die Amidsäuren. Von A. Cahours . .	223
XXXVII.	Ueber neue Derivate des Chinins und des Cinchonins. Von P. Schützenberger	227
XXXVIII.	Ueber das Nitroform. Von Léon Schischkoff .	230
XXXIX.	Ueber die alkoholische Gährung	232
XL.	Ueber eine neue Wirkung des Lichts. Von Niépce de Saint-Victor	233
XLI.	Notizen.	
	1. Ueber eine neue Anstrichfarbe mit Zinkoxychlorür. Von Sorel.	244
	2. Ueber einige Reactionen der Borsäure und borsauren Salze	246
	3. Reinigung des Wasserstoffgases und der Kohlensäure	247
	4. Löslichkeit der Silicate alkalischer Erden . .	248
	5. Uebergang der Bernsteinsäure in den Harn .	249
	6. Gechlortes Paraffin	250
	7. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians .	251
	8. Ueber den Niederschlag, welcher durch Cyankalium in Eisenvitriollösung entsteht . . .	252
	9. Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien	253
	10. Destillationsprodukte der Boghead-Kohle . .	—
	11. Verhalten des Kupfers zu Chlorwasserstoff .	254
	12. Ueber die Einwirkung des elektrischen Stroms auf Chlor, Brom und Jod bei Gegenwart von Wasser	—

Seite

13. Pelicanit, ein neues Mineral . . . . . —
14. Neue Verbindung von Kalium, Eisen, Kupfer und Cyan 256

Fünftes und sechstes Heft.

XLII. Ueber Heteromerie und heteromere Mineralien. Von R. Hermann 257

XLIII. Ueber die Verbindbarkeit metallischer Superoxyde mit Säuren. Von C. F. Schönbein 315

XLIV. Ueber Mennigebildung auf nassem Wege. Von C. F. Schönbein 323

XLV. Ueber den riechenden Flussspath von Weserdorf in Bayern. Von C. F. Schönbein 325

XLVI. Ueber das Verhalten des Bittermandelöles zum Sauerstoffe. Von C. F. Schönbein 328

XLVII. Chemische Notizen. Von Dr. Julius Löwe.

I. Ueber das Verhalten des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes zu einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak 341

II. Ueber die quantitative Bestimmung des Wismuthoxydes 344

III. Ueber die quantitative Trennung des Wismuthoxydes vom Bleioxyde 345

IV. Ueber die quantitative Trennung des Wismuthoxydes von Kupfer-, Blei- und Cadmiumoxyd . 346

V. Ueber die Auflöslichkeit des schwefelsauren Bleioxydes in einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron 348

VI. Ueber die qualitative Trennung des Quecksilber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumoxydes . 349

VII. Ueber die Prüfung auf Jod durch Stärkekleister und salpetrige Salpetersäure bei Anwesenheit organischer Substanzen 353

XLVIII. Unterscheidung und Trennung des Arsens vom Antimon und Zinn 355

XLIX. Ueber Platinerz von Borneo 361

L. Ueber die Sulphobenzoësäure 362

		Seite
LI.	Oxydation des Leucins und einiger Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ durch übermangansaures Kali . . .	369
LII.	Ueber die quantitative Bestimmung des Zuckers . .	371
LIII.	Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalidins. Von N. Zinin	376
LIV.	Notizen.	
	1. Zu v. Babo's Aufsatz über die Zersetzungsprodukte des Cinchonins	380
	2. Färben der amorphen Baumwolle	381
	3. Neue Bildungsweise der Acichloride von Chrom, Wolfram und Molybdän und des chromsauren Chlorkaliums	—
	4. Einige Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers	382
	5. Ueber Quecksilbermethyl	383

Siebentes Heft.

LV.	Ueber die Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Rüben. Von Friedrich Michaëlis . .	385
LVI.	Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Prag. Von Friedrich Rochleder.	
	1. Ueber den Galläpfelgerbstoff	399
	2. Ueber Albumin der Hühnereier	406
	3. Ueber Chinaroth	410
LVII.	Ueber die Chinarinden-Alkaloide	411
LVIII.	Ueber die Reactionen der Chinarinden-Alkaloide . .	415
LIX.	Ueber die Anissäure. Von A. Engelhardt . .	417
LX.	Ueber die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf schwefelsaures Argent-Diammonium. Von A. Engelhardt	426
LXI.	Ueber das ätherische Oel der Samen des Wasserschierlings *(Cicuta virosa)*. Von Julius Trapp . .	428
LXII.	Ueber einige Salze. Von Carl Ritter v. Hauer.	
	1. Schwefelsaures Manganoxydul-Kali mit 4 Aequivalenten Wasser	431
	2. Essig-Salpetersaurer Strontian	432
	3. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der schwefelsauren Doppelsalze von Kobalt- und Nickeloxydul mit Ammonium und Kali	433

Seite

LXIII. Notizen.

1. Neues Vorkommen von Honigstein . . . 436
2. Krystallisirte Caseïnverbindung . . . . . —
3. Ueber das Aequivalent des Aluminiums . . 437
4. Darstellung des Calciums 438
5. Darstellung des Nickels 439
6. Ueber die Wirkung des Wasserdampfes und des Kohlenoxyds auf einige Sulfate 441
7. Ueber eine neue Verbindung der Schwefelsäure mit Aether 442
8. Ueber den Zucker aus Sorghum sacharatum . 444
9. Ueber die Cochenille . . . . . —
10. Trocknen und Wägen der Niederschläge bei analytischen Versuchen 445
11. Titrirende Bestimmung der Salpetersäure . . 446
12. Säuren des gegohrenen diabetischen Harns . . 447
13. Laurostearin und Laurinsäure 448

Achtes Heft.

LXIV. Ueber die Zusammensetzung der rhomboëdrisch und regulär krystallisirten natürlichen Eisenoxyde. Von Rammelsberg 449

LXV. Ueber das Niob. Von H. Rose 458

LXVI. Ueber das Niobchlorid. Von H. Rose . . . 461

LXVII. Ueber die Chloride des Schwefels 463

LXVIII. Ueber die Anwendung der unterschwefligsauren Salze in der Analyse, sowie insbesondere zur Trennung der Thonerde von dem Eisenoxyd. Von G. Chancel 471

LXIX. Ueber die Zuckersäure 474

LXX. Ueber die Milchsäure. Von Ad. Würtz . . . 479

LXXI. Ueber eine neue Milchsäure. Von Ad. Würtz . 483

LXXII. Ueber die Salicylsäure. Von Couper . . . 485

LXXIII. Umbildung der Essigsäure in Methylalkohol. Von C. Friedel 489

LXXIV. Ueber Trehalose, eine neue Zuckerart. Von Berthelot 491

		Seite
LXXV.	Ueber den Einfluss des reinen oder verschiedene Salze enthaltenden Wassers auf Rohrzucker in der Kälte. Von A. Béchamp	495
LXXVI.	Ueber die Synthese der Kohlenwasserstoffe. Von Berthelot	499
LXXVII.	Ueber die Veratrinsäure. Von Merck . . .	503
LXXVIII.	Ueber Cuminol und Cymen	505
LXXIX.	Notizen.	
	1. Ein neuer Kohlenwasserstoff aus dem Holztheer	507
	2. Verbindungen der Chromsäure mit Quecksilberoxyd	508
	3. Sulphobenzolamid und Sulphotoluolamid . .	510
	4. Ueber die Alkaloide der Nux vomica . . .	—
	5. Ueber die alkoholische Gährung	512

941
14

I.
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Prag.

Von

Dr. **Fr. Rochleder.**

(Im Ausz. aus d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XXIX.)

I. Gelber Farbestoff der Früchte von Gardenia grandiflora.

Herr Lorenz Mayer hat sich mit der Untersuchung der sogenannten chinesischen Gelbschoten schon im Jahre 1856 zu beschäftigen begonnen. In einer vorläufigen Notiz (dies. Journ. LXXII, 394) habe ich erwähnt, dass er den Farbstoff dieser Früchte dargestellt habe. Die Untersuchung dieses Farbstoffes hat die im Folgenden angeführten Resultate gegeben. Nachdem die von M. v. Orth angewendete Methode den Farbstoff zu isoliren aufgegeben werden musste, da sie keine hinreichende Menge desselben in reinem Zustande lieferte, so gebe ich hier den Gang der Darstellung, der eine bessere Ausbeute von Farbstoff in chemisch-reinem Zustande gab. Die Früchte wurden zu grobem Pulver zerstossen und dieses mit Weingeist ausgekocht. Das dunkel gefärbte Decoct wurde zuerst durch Leinwand colirt, dann durch Papier filtrirt, zuletzt der Destillation im Wasserbade unterworfen. Der wässrige Rückstand ist mit einer grünen, beinahe schwarzen Schichte bedeckt, welche durch ein nasses Filter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wird. Diese Masse besitzt einen ranzigen *Geruch* und besteht zum grössten

Theile aus einer flüssigen, fetten Säure. Von einem darin enthaltenen farblosen, krystallisirten Körper, der ein Gemenge zweier, im Schmelzpunkte sehr verschiedenen Wachsarten zu sein scheint, konnte keine zur Untersuchung hinreichende Menge erhalten werden.

Die wässrige, von Fett befreite Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibt, wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Thonerdehydrat vermischt, das durch Fällen von Alaun mit Schwefelammonium dargestellt und vollkommen ausgewaschen worden war. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Flüssigkeit durch Filter von der Thonerde und den entstandenen Thonerdeverbindungen getrennt. Die auf dem Filter bleibende Masse ist schmutzig braungelb gefärbt, es ist darin alle Gerbsäure enthalten, so wie etwas von färbenden Substanzen, die durch Zersetzung des Farbstoffes und der Gerbsäure entstanden waren. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit basisch essigsaurem Bleioxyde in wässriger Lösung versetzt, wodurch ein schön orangefarbiger Niederschlag entsteht, der schnell abfiltrirt wird. Auf dem Filter mit Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt, wird er durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei der Farbstoff vom Schwefelblei aufgenommen und zurückgehalten wird.

Man wäscht das Schwefelblei daher mit Wasser vollkommen aus und beseitigt die abfiltrirte Flüssigkeit und die Waschwässer, kocht das gewaschene Schwefelblei mit Alkohol aus, der den Farbstoff aufnimmt, und trennt die Lösung vom Schwefelblei durch ein Filter auf einem Wasserbadtrichter. Diese Lösung wird im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, da bei fortgesetztem Erhitzen sich der Farbstoff verändern würde. Der amorphe Rückstand wird in Wasser gelöst, von dem man hiezu die kleinste erforderliche Menge verwendet, die Lösung von etwas ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und abermals in der Leere über Schwefelsäure zum Trocknen gebracht.

Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ergab folgende Resultate bei der Analyse:

I. 0,3385 gaben 0,681 Kohlensäure und 0,2045 Wasser.
II. 0,4415 „ 0,8868 „ „ 0,2605 „

Diese Zahlen stimmen mit denen, welche bei der Analyse derselben Substanz von anderer Bereitung gewonnen wurden, die ich hier beisetze.

III. **0,1778** gaben **0,357** Kohlensäure und **0,1109** Wasser.

In Procenten ausgedrückt ist die Zusammensetzung dieses Farbestoffes also folgende:

	I.	II.	III.
C	54,87	54,78	54,76
H	6,71	6,55	6,93
O	38,42	38,67	38,31
	100,00	100,00	100,00

Dieser Farbstoff, dem ich den Namen *Crocin* beilege, stellt zerrieben ein lebhaft rothes Pulver dar, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen besitzen die Farbe einer Chromsäurelösung. Bleisalze fällen den Farbstoff mit orangerother Farbe. Die concentrirte wässrige Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wird anfangs indigoblau, später violett. Sowohl durch Salzsäure als durch Schwefelsäure in verdünntem Zustande wird die wässrige Lösung des Crocin beim Erwärmen zersetzt, wobei ein schön dunkelrothes Zersetzungsprodukt sich ausscheidet. Die Flüssigkeit bleibt von einer kleinen Menge dieses Spaltungsproduktes gelb gefärbt, sie enthält einen süssen, krystallisirbaren, farblosen Körper in Lösung.

Die Zersetzung des Crocin wurde einmal mit Salzsäure, ein zweites Mal mit Schwefelsäure ausgeführt, Das sich ausscheidende, rothe Spaltungsprodukt, welches ich *Crocetin* nennen will, wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Es wurde über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet. Die Analyse des Crocetin ergab folgende Zahlen:

I. **0,214** gaben **0,5048** Kohlensäure und **0,1448** Wasser.
II. **0,1845** „ **0,437** „ „ **0,1205** „

Die zu beiden Analysen verwendete Substanz war von zwei Bereitungen, das Crocin war einmal mit Salzsäure, das andere Mal mit Schwefelsäure zersetzt worden.

In **100** Th. ist also die Zusammensetzung des Crocetin folgende:

	I.	II.
C	64,33	64,60
H	7,52	7,26
O	28,15	28,14
	100,00	100,00

Das *Crocetin* ist ein dunkelrothes, amorphes, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches, auch in Aether nicht unlösliches Pulver. Es zeigt bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure dieselbe blaue Färbung wie das *Crocin*. Durch Bleisalze werden die Lösungen des Crocetin citrongelb gefällt. Das Crocetin ist ein echter Farbstoff, mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden davon beim Kochen schmutzig grünlichgelb gefärbt, nehmen aber nach Behandlung mit ammoniakhaltigem Wasser eine glänzende, goldgelbe, am Licht und an der Luft beständige, beim Waschen mit Seife unveränderliche Farbe an. Bekanntlich färben die Chinesen die gelben Gewänder der Mandarinen mit den Früchten der *Gardenia*.

Die Zersetzung des Crocin durch Salzsäure, sowie durch Schwefelsäure geht mit besonderer Leichtigkeit vor sich. Es ist aber unumgänglich nöthig, diese Spaltung in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff vorzunehmen, da das Crocin und noch schneller das Crocetin in erwärmten Lösungen Sauerstoff aufnehmen. Schon an der weniger reinen Farbe des Crocetin, welches sich bei Luftzutritt ausscheidet, ist diese Veränderung bemerkbar. Dass ein Körper, der sich durch den Sauerstoff der Luft leicht verändert, noch schneller im Abscheidungsmomente davon angegriffen wird, ist von vorne herein zu erwarten.

In der That haben Analysen von Crocetin, welches bei Luftzutritt dargestellt worden war, einen viel niederen Wasserstoffgehalt gegeben, als dem reinen Crocetin zukommt.

Bei der Zersetzung einer sehr concentrirten Crocinlösung mit verdünnten Säuren scheidet sich der grösste Theil des Crocetin aus der Flüssigkeit aus (gegen 41 p. C. so dass etwa 8 p. C. davon in der Flüssigkeit gelöst bleibt die davon eine goldgelbe Farbe besitzt.

Wird die Zersetzung durch Salzsäure bewerkstelli *und die vom* Crocetin abfiltrirte Flüssigkeit nach der vo

mir (d. Journ. LXXII, 387) angegebenen Methode behandelt, so bleibt nach dem Verdunsten ein süss schmeckender, leicht krystallisirender Körper zurück.

Bei dem Versuche mit der Fehling'schen Flüssigkeit die Menge dieses Zuckers zu bestimmen, wurden folgende Resultate erhalten: Bei der Zersetzung mit Salzsäure wurden 28,5 p. C., bei der Spaltung durch Schwefelsäure 27,94 p. C. Zucker gefunden (= $C_{12}H_{12}O_{12}$). Da aber nach der Gegenwart eines flüchtigen oder nicht flüchtigen dritten Zersetzungsproduktes gesucht und kein derartiges Produkt entdeckt werden konnte, so hat man da keinen Traubenzucker, sondern ein anderes Kohlehydrat vor sich, welches gerade halb so viel Kupferoxyd reducirt, als der Traubenzucker. Dass ein derartiges Kohlehydrat existirt, ist um so weniger befremdend, als Milchzucker, Traubenzucker und Quercitronzucker nach den Versuchen von Rigaud (Ann. d. Chem. Bd. XC, p. 297) ungleiche Mengen Kupferoxyd reduciren.

Berthelot (d. Journ. LXVII, 230) hat uns die Existenz eines Zuckers kennen gelehrt, der sogenannten Melitose, welcher dieselbe Zusammensetzung wie der Traubenzucker besitzt und gährungsfähig ist, aber bei der Gährung nur halb so viel Kohlensäure und Alkohol liefert als Traubenzucker, während in der gegohrenen Flüssigkeit die Hälfte des Gewichtes der Melitose an Eucalyn enthalten ist, welches bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Traubenzuckers besitzt. So wie es süsse Kohlehydrate giebt, z. B. die Melitose von Berthelot, welche Kupferoxyd aus der Fehling'schen Flüssigkeit nicht reduciren, so haben wir hier einen Körper dieser Classe, welcher gerade halb so viel Zucker reducirt als der Traubenzucker.

Leider war die Menge des Crocin, welches aus einem halben Centner Gelbschoten gewonnen wurde, so gering, dass auf die Untersuchung dieses Gardeniazuckers nicht näher eingegangen werden konnte. Das Material reichte nicht hin, seine Elementarzusammensetzung, seine Gährungsfähigkeit und sein Verhalten gegen das polarisirte Licht auszumitteln, um zu erfahren, ob er durch fortge-

setzte Behandlung mit Säure oder Baryt in einen anderen Zucker oder deren zwei übergeführt werden könne oder nicht.

Mit Berücksichtigung der gefundenen Zahlenresultate ergeben sich folgende Formeln für das Crocin und Crocetin:

Crocin = $C_{58}H_{42}O_{30} + {}^1/_2$ Aeq. oder $2(C_{58}H_{42}O_{30}) + HO$.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C =	54,85	54,87	54,78	54,76
H =	6,70	6,71	6,55	6,93
O =	38,45	38,42	38,67	38,31
	100,00	100,00	100,00	100,00

Crocetin = $C_{42}H_{23}O_{11}$.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C =	64,76	64,33	64,60
H =	7,30	7,52	7,26
O =	27,94	28,15	28,14
	100,00	100,00	100,00

Diese Formeln verlangen 56,6 p. C. Zucker, das Doppelte der gefundenen Menge.

Diese Zersetzung geht also in folgender Weise vor sich:

$$C_{58}H_{43}O_{31} + 4HO = C_{34}H_{23}O_{11} + 2(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Die hier ausgemittelte Zusammensetzung des Farbstoffes lässt einige interessante Beziehungen zu anderen Bestandtheilen der *Gardenia florida* (Früchte) nicht verkennen. M. v. Orth, der vor vier Jahren diese Früchte untersuchte, fand darin eine Gerbsäure, welche bei dem von L. Mayer eingeschlagenen Verfahren zur Gewinnung des gelben Farbstoffes von der Thonerde zurückgehalten wird. Die Zusammensetzung wurde von Orth der Formel $C_{46}H_{28}O_{26}$ entsprechend gefunden (dies. Journ. LXIV, 10). Wenn von dieser Substanz die Elemente des Zuckers abgezogen werden, so bleibt ein Körper von der Formel $C_{34}H_{18}O_{16}$, d. h. eine Substanz, die um 5 Aeq. Wasserstoff weniger und um 5 Aeq. Sauerstoff mehr enthält als das Crocetin. Ein harziger Farbstoff, welcher von Orth (l. c.) analysirt wurde, gab Zahlen bei der Analyse, welche der empirischen Formel $C_{80}H_{49}O_{31}$ entsprachen. Dieser Farb-

stoff muss die Formel $C_{28}H_{11}O_{11}$ erhalten, welche diesen harzigen Körper als das Glied derselben Reihe von homogenen Substanzen erscheinen lässt, welcher auch das Crocetin angehört, denn $C_{28}H_{11}O_{11}$ ist um C_6H_6 von dem Crocetin $= C_{34}H_{23}O_{11}$ verschieden.

Stenhouse*) hat einen krystallisirten gelben Farbstoff aus dem Gummi der *Gardenia lucida* dargestellt. Da er aber noch nicht analysirt wurde, lässt sich über den Zusammenhang der Farbstoffe in beiden so nahe verwandten Pflanzen nichts ersehen.

Alle Reactionen des Farbstoffes der Früchte der *Gardenia grandiflora* stimmen vollkommen, so wie seine Eigenschaften mit denen des Polychroit oder des Safranfarbstoffes überein.

Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes wurde von Quadrat ausgemittelt. Er fand 55,54 und 54,47 p. C. Kohlenstoff, also etwas (0,4 p. C.) zu wenig, ebenso zu wenig Wasserstoff, und hatte offenbar keinen reinen Farbstoff in den Händen. Eine Oxydation des Farbstoffes unter Verlust von Wasserstoff ist durch das von ihm angewendete Verfahren der Darstellung nicht ausgeschlossen. Bei dem Verdampfen des alkoholischen Auszuges des Schwefelblei musste eine Oxydation eintreten, ebenso bei dem Verdunsten der wässrigen Lösung des Rückstandes der alkoholischen Lösung. Die Formel des von Quadrat analysirten Bleisalzes stimmt im Kohlenstoff- und Bleigehalte mit der Formel $C_{58}H_{44}O_{32}$, 9PbO nahe überein. Nachdem an der Identität des Polychroit und des Farbstoffes der Gelbschoten nicht zu zweifeln ist, belege ich diesen Körper mit dem Namen Crocin. Der Name Polychroit ist ohnedies kein glücklich gewählter zu nennen.

Bei der Nähe der Stellung, welche die Familien der *Asphodeleae* und der *Irideae* einnehmen, ist es kaum auffallend, dass die Farbstoffe zweier Pflanzen, die diesen beiden Familien angehören, in so naher Beziehung stehen, wie dieses bei Aloïn und Crocin der Fall ist. Nach Stenhouse hat das von Smith in der Barbadoës-Aloë ent-

*) Dies. Journ. LXVIII, 35.

deckte Aloïn die der Formel $C_{34}H_{19}O_{15} = C_{34}H_{18}O_{14}, HO$ entsprechende Zusammensetzung. Die Anzahl der Kohlenstoffatome im Aloïn und Crocetin ist gleich, die Summe der Wasserstoff- und Sauerstoffatome ist in beiden Körpern gleich der Anzahl der Kohlenstoffatome, denn 19 + 15 im Aloïn ist 34 und 23 + 11 in Crocetin ist ebenfalls 34. Beide Körper lassen sich als Derivate eines Kohlenwasserstoffes $C_{34}H_{34}$ ansehen, in dem verschiedene Mengen von Wasserstoff durch Sauerstoff substituirt sind.

$$\underbrace{C_{34}H_{23}O_{11}}_{\text{Crocetin.}} - 4H + 4O = \underbrace{C_{34}H_{19}O_{15}}_{\text{Aloïn.}}$$

Vielleicht lässt sich durch geeignete Oxydationsmittel aus Crocetin das Aloïn künstlich darstellen. In der Aloë wird sich bei näherer Untersuchung gewiss eine dem Crocin entsprechende, gepaarte Verbindung des Aloïn auffinden lassen.

II. Gelbe Farbstoffe der grünen Theile von Thuja occidentalis.

Herr Kawalier hat sich seit mehreren Jahren mit der Untersuchung der sogenannten *Frondes Thujae* in meinem Laboratorium beschäftigt. Ich habe die Ergebnisse dieser Untersuchung zum Theil der kais. Akademie im Jahre 1854 vorgelegt (d. Journ. LXIV, 16).

Ich füge hier die Resultate der Untersuchung zweier gelber krystallisirter Stoffe hinzu, welche in dieser Pflanze enthalten sind. Die Untersuchung dieser Materien ist um so mühsamer gewesen, als die in der Pflanze enthaltene Menge derselben sehr gering ist. Ist das Material nicht ganz frisch, so erhält man von den zu besprechenden Substanzen nichts. Es wurden 240 Pfd. *Frondes Thujae* verarbeitet, um einige Grammen dieser Körper zur Untersuchung zu erhalten. Die Darstellungsweise ist folgende:

Die zerkleinerten *Frondes Thujae* werden mit Weingeist gekocht und das Decoct von dem ungelösten Material durch Leinwand abcolirt. Beim Erkalten setzt sich aus dem Decocte viel Wachs ab, welches auf einem Filter gesammelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade abdestillirt und der Destillationsrückstand mit mehr

Wasser vermischt, wodurch Harze und Wachs abgeschieden werden. Die trübe Flüssigkeit verstopft die Poren der Filter, dass sie nicht filtrirt werden kann. Man versetzt sie desshalb mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung. Durch die kleine Menge des entstehenden Niederschlages werden die suspendirten Unreinigkeiten niedergerissen, so dass die Flüssigkeit sich leicht filtriren lässt. Das Filtrat ist braungelb gefärbt, klar und giebt mit Bleizuckerlösung versetzt einen gelben Niederschlag, der auf Filtern gesammelt und mit Wasser gewaschen wird. Er wird hierauf in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung von etwas Ungelöstgebliebenem abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. Der schön gelbe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, anfangs durch Decantiren, dann auf einem Filter und dann, in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wird sammt dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und auf einem Wasserbadtrichter filtrirt. Das Schwefelblei wird mit etwas heissem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate werden in einem Strom von Kohlensäure so lange erwärmt, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, dann in Schalen unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure gestellt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich eine gelbe, krystallisirte Substanz aus. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und in siedendem Wasser gelöst, dem so lange kleine Mengen starken Alkohols zugesetzt werden, bis die Lösung erfolgt ist. Durch theilweises Verdunsten der Lösung im Vacuo über Schwefelsäure scheiden sich die Krystalle wieder ab, sie sitzen fest an den Wänden des Gefässes und besitzen einen starken Glanz und eine rein citrongelbe Farbe. Oft ist ein zweimaliges Umkrystallisiren hinreichend sie zu reinigen, bisweilen ist eine öftere Wiederholung des Verfahrens nöthig. Eine Lösung der Krystalle in wasserhaltigem Weingeist darf mit etwas Aetzammoniak versetzt, keine grüne Färbung annehmen. Einen Theil dieses citronengelben Körpers kann man noch aus dem mit Wasser ausgewaschenen Schwefelblei durch heissen Weingeist ausziehen. Der Geschmack dieser Substanz ist adstringirend. Die Krystalle erscheinen bei 380facher linearer Vergrösse-

rung als viereitige Tafeln. Auf dem Platinblech verbrennen sie, rasch erhitzt, und lassen eine voluminöse Kohle, die ohne Asche langsam verbrennt.

Die Elementaranalyse dieses im Vacuo bei 100° C. getrockneten Körpers, dem der Name *Thujin* beigelegt wurde, gab folgende Zahlen:

I. 0,4479 Substanz gaben 0,8670 Kohlensäure und 0,1990 Wasser.

III. 0,2086 Substanz gaben 0,4040 Kohlensäure und 0,0950 Wasser.

III. 0,3324 Substanz gaben 0,6415 Kohlensäure und 0,1500 Wasser.

IV. 0,2440 Substanz gaben 0,4728 Kohlensäure und 0,1130 Wasser.

V. 0,2312 Substanz gaben 0,4483 Kohlensäure und 0,1520 Wasser.

Die Substanz, welche bei jeder Verbrennung angewendet wurde, war jedesmal von einer anderen Darstellung; die zur Analyse II gebrauchte Substanz war aus Schwefelblei ausgezogen.

In 100 Th. ist also die Zusammensetzung folgende, welche mit der später zu rechtfertigenden Formel übereinstimmt.

	Berechnet.	Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV	V.
C 40 = 240	52,86	52,79	52,82	52,63	52,85	52,88
H 22 = 22	4,84	4,94	5,06	5,01	5,15	5,06
O 24 = 192	42,30	42,27	42,12	42,36	42,00	42,06
454	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Eine weingeistige Lösung des Thujin wird durch eine Eisenchloridlösung dunkelgrün gefärbt. Kali und Ammoniak bewirken eine gelbe Farbung, die Flüssigkeit wird an der Luft braunroth Zinnchlorid bewirkt eine intensiv gelbe Färbung, bringt aber keinen Niederschlag hervor. Sowohl Bleizucker als Bleiessig erzeugen schön gelbe Niederschläge von der Farbe des chromsauren Bleioxydes, salpetersaures Silberoxyd zeigt keine Veränderung, auf Zusatz von etwas Ammoniak entsteht ein grauschwarzer Niederschlag. Schwefelsaures Kupferoxyd und Platinchlorid bringen keine Färbung oder Fällung hervor. Ebenso

wird durch Salzsäure und Schwefelsäure die Flüssigkeit nur schwach gelber gefärbt. Barytwasser erzeugt anfangs eine Trübung, sodann einen grünen Niederschlag, der sich mit Leichtigkeit in Wasser löst und beim Kochen der Lösung sich weiter verändert, so dass die Flüssigkeit sich rothbraun färbt.

Wird eine weingeistige Lösung des Thujin mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, nachdem sie zuvor im Wasserbade erwärmt wurde, so färbt sie sich vorübergehend grün, im nächsten Momente aber wieder gelb. Bei fortgesetztem Erwärmen im Wasserbade scheidet sich eine gelbe Substanz aus in dem Maasse als der Alkohol durch Verdunstung hinweggeht, so dass die Flüssigkeit zuletzt fast ganz farblos erscheint. Das gelbe Spaltungsprodukt ist nämlich in Wasser fast unlöslich, aber löslich in Weingeist, so wie auch in Alkohol und Aether. Die Flüssigkeit enthält Zucker, der nach Wegschaffen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten der von schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt abfiltrirten Lösung als amorphe, süsse Masse zurückbleibt. Bei 100° C. getrocknet giebt er eine farblose, nach dem Erkalten zu weissem Pulver zerreibliche Masse. Die syrupdicke Lösung krystallisirte selbst bei mehrmonatlichem Stehen nicht.

0,2140 Grm. dieses bei 100° C. getrockneten Zuckers gaben **0,3125** Kohlensäure und **0,1312** Wasser oder in **100** Th.:

		Berechn.	Gefund.
C	12 = 72	40,00	39,83
H	12 = 12	6,67	6,81
O	12 = 96	53,33	53,36
	180	100,00	100,00

Dieses ist die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Traubenzuckers, von dem sich dieser Zucker durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren unterscheidet. Er reducirt so viel Kupferoxyd als der Traubenzucker aus der Fehling'schen Flüssigkeit.

Die Menge des Zuckers wurde wie die Menge des gelben Spaltungsproduktes quantitativ bestimmt.

1,6194 Tujin, bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gaben mit Salzsäure zersetzt **1,0815** gelbes Spaltungsprodukt und **0,6556** Zucker, nach der Methode von Fehling bestimmt,

d. h. aus **100** Theilen Thujin sind **40,484** p. C. Zucker ($= C_{12}H_{12}O_{12}$) entstanden und **66,783** p. C. von dem gelben Spaltungsprodukte, welches den Namen Thujetin erhalten hat. Die beiden Zersetzungsprodukte, welche aus **100** Thujin entstanden sind, haben ein Gewicht von **107,267**. Es fand also eine Aufnahme von den Elementen des Wassers statt und beträgt die gefundene Menge **7,3** p. C. Wasser vom Gewichte der Substanz.

Die Analyse des bei **100°** C im Vacuo getrockneten Thujetin gab folgende Resultate:

I. **0,2368** Thujetin gaben **0,4690** Kohlensäure und **0,0940** Wasser.

II. **0,3230** Thujetin gaben **0,6425** Kohlensäure und **0,1245** Wasser.

III. **0,2626** Thujetin gaben **0,5220** Kohlensäure und **0,1013** Wasser.

Die Zusammensetzung in **100** Th. ist folgende:

		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II	III.
C	28 = 168	54,19	54,02	54,25	54,34
H	14 = 14	4,52	4,41	4,28	4,29
O	16 = 128	41,29	41,57	41,47	41,37
	310	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Substanz zu jeder Analyse war von einer anderen Darstellung Der zu niedrig gefundene Wasserstoff rührt von der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf diesen Körper bei seiner Darstellung her, wie sich weiter unten zeigen wird.

Dem gefundenen Quantum der Zersetzungsprodukte nach geht die Zerlegung des Thujin in Zucker und Thujetin unter Aufnahme von Wasser nach folgendem Schema vor sich:

$$C_{40}H_{22}O_{24} + 4HO = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{28}H_{14}O_{16}.$$

Hiernach sollen **100** Theile Thujin geben **39,64** p. C. Zucker und **68,28** p. C. Thujetin (gefunden wurden **40,48** p. C. von Zucker und **66,78** p. C. Thujetin) und dabei **7,9** p. C. Wasser (gefunden **7,3** p. C.) aufnehmen.

Eine Lösung des Thujetin in Weingeist wird, mit einer Eisenchloridlösung versetzt, tintenartig, nach einiger Zeit setzt sich ein dunkler Niederschlag ab. Ammoniak

färbt, in kleiner Menge zugesetzt, die Lösung prachtvoll blaugrün. Mit Kali entsteht ebenfalls eine grüne Färbung. Die Farbe geht beim Stehen an der Luft in Gelb, dann in Rothbraun über; Säuren fällen dann einen rothen Körper. Barytwasser giebt einen gelben Niederschlag, der beim Kochen rothbraun wird. Bleizucker so wie Bleiessig geben rothe Niederschläge. Der durch Bleiessig erzeugte, hellrothe Niederschlag wird beim Kochen schön dunkelroth gefärbt. Zinnchlorid färbt die Lösung intensiv gelb, ohne einen Niederschlag hervorzubringen. Salpetersaures Silberoxyd färbt die Flüssigkeit sogleich schwarzgrau, später setzt sich ein Niederschlag ab. Platinchlorid anfangs keine Veränderung, bald aber färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun. Salzsäure und Schwefelsäure im verdünnten Zustande zeigen keine Veränderung, auch bewirken sie keine Zersetzung weiter in der Wärme.

Thujetin wurde mit Barytwasser gekocht, nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure, dann Alkohol hinzugefügt und das Ganze heiss auf ein Filter gebracht, um den schwefelsauren Baryt zurückzuhalten. Der vom Baryt getrennte Körper scheidet sich in Flocken, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen, aus der filtrirten Flüssigkeit aus. Nach dem Erkalten sammelt man die Flocken auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser, löst sie in erwärmtem Weingeist nnd fällt sie mit Wasser wieder aus der Lösung aus. Die bei 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz zeigt folgende Zusammensetzung:

I. 0,1409 gaben 0,3055 Kohlensäure und 0,0510 Wasser.
II. 0,1362 „ 0,2955 „ „ 0,0494 „
0,1535 „ 0,0006 schwefelsauren Baryt.

Das Material zu beiden Analysen war von zwei verschiedenen Darstellungen.

Diese Zahlen auf 100 Th. berechnet geben:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C	28 = 168	59,36	59,13	59,20
H	11 = 11	3,88	4,02	4,03
O	13 = 104	36,76	36,85	36,77
	283	100,00	100,00	100,00

Die durch Einwirkung des Baryt aus Thujetin entstandene Säure wird *Thujetinsäure* genannt.

Die Thujetinsäure ist also durch Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Thujetin entstanden. Eine Darstellung und Untersuchung ihrer Salze musste wegen der geringen Menge des Materiales, das zu Gebote stand, unterbleiben.

Die Thujetinsäure entsteht auch bei der Zersetzung des Thujin mit Barytwasser in der Wärme neben krystallisirbarem Zucker.

Thujin wurde in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas mit heissem Barytwasser behandelt. Nach einem zwei Stunden langen Kochen war die Zersetzung vollständig. Das Thujin löst sich anfangs mit dunkelgelber Farbe im Barytwasser auf. Bald entsteht ein orangegelber Niederschlag, dessen Farbe bei fortgesetztem Kochen immer intensiver wird und zuletzt dunkel rothgelb erscheint. Nach beendeter Zersetzung wird das Wasserstoffgas durch Kohlensäure ersetzt, von der ein Strom so lange in die Flüssigkeit geleitet wird, bis aller Baryt in kohlensauren und zum Theil in doppelt kohlensauren Baryt verwandelt und die Flüssigkeit erkaltet ist. Durch ein Filter wird der gelb gefärbte, kohlensaure Baryt von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Essigsäure behandelt, wobei sich der kohlensaure Baryt löst, während die Thujetinsäure zurückbleibt. Man wäscht sie mit Wasser, worin sie beinahe vollkommen unlöslich ist, aus, löst sie in Alkohol auf, filtrirt die Lösung und vermischt das Filtrat mit Wasser, wobei sich die Thujetinsäure mit rein citrongelber Farbe ausscheidet. Auf einem Filter gesammelt und bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gab sie folgende Zusammensetzung:

0,2601 gaben **0,5673** Kohlensäure und **0,099** Wasser, oder in **100** Theilen:

			Berechn.	Gefund.
C	28 =	168	59,36	59,48
H	11 =	11	3,88	4,22
O	13 =	104	36,76	36,30
		283	100,00	100,00

Der Baryt wurde aus der vom kohlensauren Baryt und der Thujetinsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelsäure entfernt, der Flüssigkeit wurden einige Tropfen Bleiessig zugesetzt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Spuren von Blei befreit, das Schwefelblei durch ein Filter weggeschafft, der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und die Lösung im Wasserbade verdunstet. Es bleibt ein honigdicker, süss schmeckender Rückstand, welcher alle Reactionen des Zuckers giebt und nach kurzer Zeit zu Krystallen von Zucker erstarrt. Diese gaben bei 100° C. getrocknet die Zusammensetzung des Traubenzuckers.

0,2532 Substanz gaben 0,3695 Kohlensäure und 0,1570 Wasser, oder in 100 Theilen:

		Berechn.	Gefunden.
C	12 = 72	40,00	39,79
H	12 = 12	6,67	6,88
O	12 = 96	53,33	53,33
	180	100,00	100,00

So wie sich Thujin durch Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme in Thujetin und einen amorphen Zucker zerlegt, so spaltet es sich durch die Einwirkung von Baryt in der Wärme in Thujetin und krystallisirbaren Zucker, das Thujetin geht dabei zugleich in Thujetinsäure über.

Wie sich aus der Zusammensetzung des Thujin ergiebt, entsteht Zucker und Thujetin aus demselben, ebenso wie Zucker und Thujetinsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Wie wir sogleich sehen werden, ist es möglich, das Thujin so zu spalten, das neben Zucker eine Substanz entsteht, die weniger Wasserstoff und weniger Sauerstoff als Thujetin und mehr als Thujetinsäure enthält. Dieser Körper, welcher den Namen *Thujigenin* erhalten hat, ist in der *Thuja occidentalis* fertig gebildet in sehr kleiner Menge enthalten.

Es wurde weiter oben bei der Darstellung des Thujin gesagt, dass das weingeistige Decoct der *Frondes Thujae* filtrirt, dann der Weingeist durch Destillation entfernt, der Destillationsrückstand mit Wasser vermischt, dann mit einigen Tropfen Bleizucker versetzt und filtrirt wird, worauf durch Bleizucker ein gelber Niederschlag entsteht. Die

von diesem Niederschlage abfiltrirte gelbe Flüssigkeit giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd abermals einen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wurde mit dem Schwefelblei zum Kochen erhitzt und auf einem Wasserbadtrichter die Filtration vorgenommen. Aus der Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure der Schwefelwasserstoff verjagt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Bei einer gewissen Concentration scheiden sich in der Flüssigkeit Flocken aus. Ist dieser Körper einmal ausgeschieden, so ist er in Wasser sehr schwer löslich, so dass er aus einer alkoholischen Lösung durch Wasser beinahe vollständig ausgefällt werden kann. Unter dem Mikroskop erscheint diese Substanz bei 380maliger linearer Vergrösserung in Nadeln krystallisirt, welche in Weingeist löslich sind. Die Lösung färbt sich wie die des Thujetin mit Ammoniak prächtig grün, mit einem Stich ins Blaue. Das Thujin ist gewöhnlich mit diesem Thujigenin verunreinigt und desshalb ein wiederholtes Umkrystallisiren behufs der Reindarstellung nöthig. Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gab Thujetin bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2829 Thujigenin gaben 0,5990 Kohlensäure und 0,0980 Wasser, was folgender Zusammensetzung entspricht:

			Berechn.	Gefund.
C	28 =	168	57,53	57,74
H	12 =	12	4,11	3,85
O	14 =	112	38,36	38,41
		292	100,00	100,00

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu kleine Wasserstoffgehalt zeigt, dass Thujigenin durch eine höhere Temperatur vielleicht in einen Körper $C_{28}H_{11}O_{13}$, d. h. in Thujetinsäure überzugehen Neigung habe oder mit diesem in kleiner Menge verunreinigt sei.

Die Entstehung des Thujigenin aus Thujin zeigte sich bei folgendem Versuche: Ein alkoholisches Decoct der *Frondes Thujae* wurde wie oben bei Bereitung des Thujin angegeben ist, behandelt. Die durch Zersetzen des Niederschlages, den Bleizuckerlösung hervorbringt, so wie des Niederschlages, den hierauf Bleiessig erzeugt, erhaltenen

Flüssigkeiten wurden im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, bis sich Thujin und Thujetin auszuscheiden begannen. Diese kleinen Mengen wurden durch ein Filter entfernt, die Flüssigkeiten mit Salzsäure versetzt und im Wasserbade erwärmt. So wie sich eine Trübung bemerkbar machte, wurde die Flüssigkeit von dem Wasserbade entfernt und durch Umgeben der Schale mit kaltem Wasser rasch abgekühlt. Der sich beim Abkühlen ausscheidende Körper ist Thujigenin. Nachdem er auf einem Filter gesammelt worden war, wurde er in Weingeist gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung gefällt. Nach dem Trocknen bei 100° C. im Vacuo gab er bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1753 Substanz gaben 0,3711 Kohlensäure und 0,0628 Wasser, oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C 28	= 168	57,53	57,73
H 12	= 12	4,11	3,92
O 14	= 112	38,36	38,35
	292	100,00	100,00

Auch hier ist eine kleine Beimengung von $C_{28}H_{11}O_{13}$ durch den höheren Kohlenstoff- und geringeren Wasserstoffgehalt angezeigt. — Durch weiteres Erwärmen der Flüssigkeit, aus welcher sich Thujigenin absetzte, und Abkühlen erhält man Thujetin mit einem rothen Körper verunreinigt, der durch öfteres Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser beseitigt werden kann, wobei das Thujetin in reinem Zustande gewonnen wird.

Man sieht daraus, dass die Spaltung des Thujin unter den angegebenen Verhältnissen nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{24}}_{\text{Thujin.}} + 2HO = \underbrace{C_{12}N_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{28}H_{12}O_{14}}_{\text{Thujigenin.}}$$

vor sich geht.

Thujigenin wurde in einem Kölbchen mit Chloracetyl ($=C_4HO_2Cl$) übergossen und mit einem aufwärts gerichteten Kühlapparate so verbunden, dass das beim Erhitzen sich verflüchtigende Chlorid wieder zurückfliessen musste. Nachdem bei der Siedhitze die Einwirkung eine Viertelstunde gedauert hatte, wurde das Chloracetyl abdestillirt. Thujigenin färbt sich bei der Einwirkung des Chlorids so-

gleich orangeroth. Der nach dem Abdestilliren des Chloracetyls bleibende Rückstand wurde mit Alkohol übergossen, worin er leicht löslich ist. Diese Lösung lässt auf Zusatz von Wasser keine Krystalle, sondern eine harzartige Masse fallen, welche zu einem Klumpen zusammengeht. Die Lösung dieses Stoffes in Alkohol bekommt sehr bald in Berührung mit Luft einen Stich ins Rothe, beim Verdunsten in einer Schale im Wasserbade bleibt ein rothgelber Rückstand, wenn man während dem Verdampfen den weggehenden Alkohol durch Wasser ersetzt. Dieser Körper ist Thujigenin, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Acetyl ($=C_4HO_2$) ersetzt ist.

Die bei 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2003 lieferten 0,4198 Kohlensäure und 0,0723 Wasser, was in 100 Theilen folgender Zusammensetzung entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
C	32 = 192	57,48	57,15
H	14 = 14	4,19	4,01
O	16 = 128	38,33	38,84
	334	100,00	100,00

Das Thujigenin ist mit dem Aloïn aus der Barbadoës-Aloë homolog. Das bei 100° C. getrocknete Aloïn ist der Formel $C_{34}H_{18}O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt. $C_{34}H_{18}O_{14}$ ist aber $C_{28}H_{12}O_{14} + C_6H_6$. Die Eigenschaften beider Körper scheinen ebenfalls für diese Beziehung zu sprechen.

Das Thujin unterscheidet sich von dem Datiscin aus *Datisca cannabina* (s. dies. Journ. LXVIII, 35) durch 2 Atome Kohlenstoff, die es weniger enthält als das Datiscin. $C_{42}H_{22}O_{24}$ ist Datiscin, $C_{40}H_{22}O_{24}$ ist Thujin. Das Datiscin lieferte beim Spalten durch Säuren ebenfalls Zucker und Datiscetin $= C_{30}H_{10}O_{12}$. Das Datiscetin lässt sich ansehen als ein Thujigenin $-$ 2HO in dem ein Aequivalent Wasserstoff durch das Radical C_2H ersetzt ist. $C_{28}H_{10}O_{12} - H + C_2H = C_{30}H_{10}O_{12}$.

Die Thujetinsäure und Quercetin scheinen gleichfalls in naher Beziehung zu stehen, denn

$$\underbrace{C_{24}H_9O_{11}}_{\text{Quercetin.}} - H + C_4H_3O_2 = \underbrace{C_{28}H_{11}O_{13}}_{\text{Thujetinsäure.}}.$$

Nach dem schon beim Crocin Angeführten bilden Crocin, Aloïn, Thujin eine Gruppe von gelben Farbstoffen, deren Beziehungen zu einander nicht ohne Interesse sind. Herr Kawalier hat mit der grössten Gewissenhaftigkeit die Versuche durchgeführt, die ich hier besprochen habe.

III. Gerbsäure der grünen Theile von Thuja occidentalis.

Herr Kawalier hat auch die Gerbsäure untersucht, welche in der Thuja neben Thujin und Thujigenin enthalten ist. Wenn der Niederschlag, der durch Bleizuckerlösung aus dem, von Wachs und Harz getrennten, wässrigen Rückstande des weingeistigen Decoctes erhalten wird, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erhitzt und heiss filtrirt wird, so erhält man Thujin und die Gerbsäure in Lösung. Nachdem das Thujin auskrystallisirt hat, wird die Mutterlauge zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Aether ausgezogen. Nach dem Filtriren wird diese Lösung rasch im Wasserbade verdunstet und die zurückbleibende Säure zerrieben über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Zerrieben stellt sie ein blassbräunlich-gelbes Pulver dar, dessen wässrige Lösung stark adstringirend schmeckt. Sie verbrennt auf dem Platinblech erhitzt, unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle, die langsam, aber ohne Asche zu hinterlassen, verbrennbar ist. Eine Eisenchloridlösung bringt anfangs eine sehr dunkel rothbraune Färbung hervor, nach langem Stehen bildet sich ein Niederschlag. Bleisalze erzeugen schön gelbe Niederschläge. Die Säure zeigt überhaupt alle Reactionen der Pinitannsäure, welche Herr Kawalier in den Nadeln von *Pinus sylvestris* auffand (d. Journ. LX, 321).

0,3914 Säuren gaben 0,7688 Kohlensäure und 0,1923 Wasser, oder in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
C	14 = 84	53,84	53,56
H	8 = 8	5,12	5,45
O	8 = 64	41,04	40,99
	156	100,00	100,00

Der Niederschlag, welchen Bleiessig in der Flüssigkeit hervorbringt, welche von dem durch Bleizuckerlösung

erzeugten Niederschlag abfiltrirt wurde, der Thujin und Pinitannsäure enthält, enthält noch eine Portion von Pinitannsäure neben etwas Thujigenin. Die Mutterlauge des Thujigenin im Vacuo verdunstet, lasst diese Säure zurück.

0,3453 Pinitannsäure gaben **0,6810** Kohlensäure und **0,1727** Wasser, oder in **100** Theilen:

C	53,78
H	5,55
O	40,67
	100,00

Diese bei der Darstellung von Thujin und Thujigenin gewonnenen Quantitäten von Pinitannsäure benutzte Herr Kawalier auch zur Zersetzung durch Säuren. Es ist schon in der Untersuchung des Herrn Kawalier über *Pinus sylvestris* (l. c.) angegeben, dass durch Salzsäure und Schwefelsäure aus der Pinitannsaure ein rothes Zersetzungsprodukt entstehe. Es wurde die Lösung der Pinitannsaure mit Schwefelsäure und mit Salzsäure behandelt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade in beiden Fällen dasselbe rothe Produkt erhalten. Das rothe Produkt mit Wasser auf einem Filter gewaschen, löst sich, mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, darin zum Theil auf. Ein Theil bleibt ungelöst. Der gelöste Theil scheidet sich beim Abkühlen des wässrigen Filtrates mit ziegelrother Farbe aus. Der gelöste Theil wie der ungelöst gebliebene Antheil wurden im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Der gelöste Theil ist unter I, der ungelöste Theil unter II aufgeführt.

I. Der rothbraune, unlösliche, oder vielmehr schwer lösliche Theil gab folgende Zahlen bei der Analyse. **0,2886** Substanz gaben **0,6190** Kohlensäure und **0,121** Wasser.

II. **0,2347** Substanz gaben **0,5026** Kohlensäure und **0,1008** Wasser.

Diese Zahlen geben folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
C	58,49	58,40	58,22
H	4,67	4,77	4,65
O	36,84	36,83	37,13
	100,00	100,00	100,00

Unter III. ist die Analyse dieses rothen Körpers angeführt, der (l. c.) von Herrn Kawalier aus der Pinitannsäure der Nadeln von *Pinus sylvestris* dargestellt worden war.

Die saure Flüssigkeit, welche von dem rothen Zersetzungsprodukte abfiltrirt wurde, reducirte, nachdem die Säure und die kleinen Mengen des rothen Körpers, die darin gelöst waren, weggeschafft wurden, eine alkalische Kupfervitriollösung wie Traubenzucker. Es wurde diese Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, wobei ein Rückstand blieb, der amorph und von bräunlich-gelber Farbe war, keinen süssen Geschmack besass und folgende Zusammensetzung zeigte:

		Berechnet.	Gefunden.
C	12 = 72	47,06	47,02
H	9 = 9	5,88	5,84
O	9 = 72	47,06	47,14
	153	100,00	100,00

Die Zusammensetzung dieses Körpers, der ausser der Fähigkeit wie Zucker Kupferoxyd zu reduciren, keine andere Eigenschaft des Zuckers besitzt, passt eben so zur Formel $C_{28}H_{21}O_{21}$, welche dieselben Procente verlangt, wie die Formel $C_{12}H_9O_9$; denn

		Berechnet.
C	28 = 168	47,06
H	21 = 21	5,88
O	21 = 168	47,06
	357	100,00

So viel ist gewiss, dass durch die Uebereinstimmung der Analysen der Pinitannsäure aus *Thuja occidentalis* und *Pinus sylvestris* die procentische Zusammensetzung dieser Säure festgestellt ist, eben so die des rothen Zersetzungsproduktes, welches durch die Einwirkung von Säuren auf die Pinitannsäure entsteht. Für die Pinitannsäure hatte Herr Kawalier die Formel $C_{14}H_8O_8$ aufgestellt, es liesse sich leicht durch Verdreifachen der Formel, die dann $C_{42}H_{24}O_{24}$ wird, darthun, dass diese Substanz dem Thujin $= C_{40}H_{22}O_{24}$ homolog sei und folglich eine Spaltung in Zucker, und einen dem Thujetin homologen Körper erleiden müsse. Aber für die Entstehung des Zuckers liegen keine Beweise vor, und die Analysen des rothen Zersetzungsproduktes

stimmen nicht mit einer Formel die 30 Aequivalente l
lenstoff enthalten müsste. Eben so liesse sich die Fo
$C_{14}H_8O_8$ vervierfachen zu $C_{56}H_{32}O_{32}$, der rothe Kö
durch $C_{44}H_{21}O_{21}$ ausdrücken. Es scheint mir aber,
alle derlei Annahmen keine nähere Berücksichtigung
dienen.

Auch die sogenannte Oxypinotannsäure wurde
Schwefelsäure behandelt, um daraus Zucker darzuste
aber als das rothe Zersetzungsprodukt entfernt war, l
eine amorphe Substanz, die C 42,60 p. C. H 6,80 p
enthielt und mit Zucker eben so wenig Aehnlichkeit h
als der oben erwähnte Körper.

Die Nadeln von *Pinus sylvestris* enthalten im Frühj
Pinitannsäure. Die Oxypinotannsäure aber ist nicht
vorhanden und es wurde aus Nadeln statt der S
$C_{28}H_{13}O_{15}$ einmal die Säure $C_{28}H_{15}O_{13}$ erhalten.

0,3395 dieser Säure, die durch Schwefelsäure aus
wässrigen Lösung gefällt worden war, gaben bei 10
getrocknet, 0,7276 Kohlensäure und 0,1616 Wasser ode
100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C 28	= 168	58,54	58,45
H 15	= 15	5,22	5,28
O 13	= 104	36,24	36,27
	287	100,00	

Diese Säure, welche man Tannopinsäure nennen kö
oxydirt sich leicht, ebenso das rothe Zersetzungspro
welches sie bei der Einwirkung von Salzsäure oder Sc
felsäure in der Wärme liefert. Besonders leicht wird
kleine Menge Wasserstoff zu wenig bei der Analyse
halten, wenn diese Körper Gelegenheit hatten, in wa
Lösung mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung
kommen. Die Nadeln, welche Tannopinsäure enthie
waren um Ostern vor 4 Jahren gesammelt und von H
Kawalier untersucht worden, die Nadeln, welche
pinotannsäure enthielten dagegen um Weihnachten
Jahres 1852. Entweder erleidet also die Tannopins

im Verlaufe der ersten Monate des Winters eine Oxydation und geht dadurch in Oxypinotannsäure über

$$\underbrace{C_{28}H_{15}O_{13}}_{\text{Tannopinsäure.}} - H_2 + O_2 = \underbrace{C_{28}H_{13}O_{15}}_{\text{Oxypinotannsäure.}}$$

oder die Oxypinotannsäure erleidet gleich beim Beginne des Frühlings eine Reduction und geht in Tannopinsäure über, denn $C_{28}H_{13}O_{15} + 2H - 2O = C_{28}H_{15}O_{13}$. So viel hat sich herausgestellt, dass Pinitannsäure zu beiden Zeiten vorhanden ist.

Herr Kawalier hat (l. c.) in der Rinde alter Bäume, um Weihnachten gesammelt, zwei Säuren aufgefunden und sie Pinitannsäure und Cortepinitannsäure genannt. Er hat vor vier Jahren um Ostern die Rinde einiger jungen Bäume gesammelt und untersucht. Das Alter der Bäume mochte 20—25 Jahre betragen. Die Rinde wurde zerschnitten, mit 40° Alkohol ausgekocht, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, der Destillationsrückstand mit Wasser gemischt und abermals destillirt, um die letzten Mengen Alkohols zu entfernen. Der wässrige Destillationsrückstand ist braunroth, es ist darin ein klebriges Harz ausgeschieden. Das Harz wurde durch ein Filter entfernt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als dadurch ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Essigsäure in unzureichender Menge behandelt. Die essigsaure Lösung wurde abfiltrirt, das Ungelöste wieder mit einer unzureichenden Menge verdünnter Essigsäure behandelt und der gelöste Theil durch ein Filter getrennt. Der dritte, durch verdünnte Essigsäure erhaltene Antheil wurde ebenfalls durch ein Filter von dem ungelösten Theile des Niederschlages getrennt. Der in Essigsäure zuletzt ungelöst gebliebene Antheil des Niederschlages enthält eine Portion von Harz. Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden war, den Bleizuckerlösung hervorbrachte, giebt einen gelben Niederschlag mit Bleiessig. Die zwei zuerst erhaltenen Lösungen, die durch Behandlung des durch Bleizucker erhaltenen Niederschlages mit Essigsäure und Wasser gewonnen worden waren, wurden als gleich-

artig zusammengemischt, die dritte Lösung aber für sich bei Seite gestellt. Die essigsauren Lösungen wurden mit Bleiessig versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Die dritte essigsaure Lösung wurde für sich auf dieselbe Weise behandelt.

Die beiden Niederschläge wurden unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeiten vom Schwefelblei durch ein Filter getrennt, der Schwefelwasserstoff durch einen Kohlensäurestrom in der Wärme verjagt und die beiden Lösungen in einem Kohlensäurestrom auf die Hälfte des Volumen eingeengt.

Nach 24 Stunden scheidet sich die Säure in Form von Krusten von blass bräunlicher, ins Röthliche ziehender Farbe an den Wandungen des Gefässes ab. Die Säure wurde bei 100° getrocknet. Sie stellt zerrieben ein zusammenziehend schmeckendes, röthlich-bräunliches Pulver dar, dessen wässrige Lösung sich durch Eisenchlorid dunkelgrün färbt. Diese Farbe geht beim Stehen in rothbraun über. Mit der Zeit setzt sich ein schwarzgrüner Niederschlag ab. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, entsteht ein schön rother Niederschlag in der wässrigen Lösung, die rothe Substanz, welche sich ausscheidet, lässt sich durch ein Filter entfernen. Sie hat nahezu dieselbe Zusammensetzung wie die Säure, aus welcher sie entstanden ist. Nachdem durch die geeigneten Mittel die Säure, die zur Umwandlung angewendet wurde, entfernt ist und ein kleiner Rest des rothen Umwandlungsproduktes durch einige Tropfen Bleiessig, das Blei durch Schwefelwasserstoff und der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt ist, hat man eine ungefärbte, klare Flüssigkeit, die sich gegen die Fehling'sche Flüssigkeit wie eine Zuckerlösung verhält.

7,2615 Grm. Säure gaben nach der Methode von Fehling 0,3948 Grm. Zucker (= $C_{12}H_{12}O_{12}$). Die Lösung liess nach dem Verdunsten einen ungefärbten süsslich schmeckenden Rückstand, der auf dem Platinblech mit dem Geruch wie Zucker verkohlte und verbrannte.

Die Gerbsäure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. **0,3425** gaben bei **100°** C. getrocknet **0,7575** Kohlensäure und **0,1460** Wasser.

0,9075 gaben **0,0016** unverbrennlichen Rückstand nach wiederholtem Glühen und Befeuchten mit Salpetersäure. Die Säure war aus den zwei ersten Lösungen in Essigsäure dargestellt.

II. **0,3832** gaben **0,8504** Kohlensäure und **0,1637** Wasser.

0,3630 gaben **0,0005** unverbrennlichen Rückstand bei oben angegebener Behandlung. Die Säure war aus der dritten essigsauren Lösung dargestellt.

Der Niederschlag, welcher aus der Flüssigkeit durch Bleiessig erhalten wurde, welche durch Bleizuckerlösung gefällt und von der Fällung abfiltrirt worden war, wurde durch Schwefelwasserstoff, nachdem er mit Wasser ausgewaschen und in Wasser vertheilt war, zersetzt, die Lösung vom Schwefelblei abfiltrirt und im Kohlensäurestrome eingedampft. Der unreine, bei **100°** C. klebrige Rückstand wurde in Weingeist gelöst, mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag nach dem Waschen unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Kohlensäurestrom zur Trockne verdunstet. Der Rückstand ist nicht mehr klebrig bei **100°** C. und gleicht vollkommen in Eigenschaften und Reactionen der oben erhaltenen Säure. Bei der Analyse gab er auch dieselbe Zusammensetzung.

III. **0,3454** Substanz gaben **0,7581** Kohlensäure und **0,1486** Wasser.

0,3420 hinterliessen **0,0028** Asche.

Diese Analysen geben für diese von der Pinikortan- und Cortepinitannsäure verschiedene Säure, die man Tannecortepinsäure nennen könnte, folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C	28 = 168	60,65	60,32	60,59	60,34
H	13 = 13	4,69	4,73	4,74	4,81
O	12 = 96	34,66	34,95	34,67	34,85
	277	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung mit den Säuren in den Nadeln von *Pinus sylvestris* springt von selbst in die Augen.

Wollte man den Zucker bei der Zersetzung als wesentlich ansehen und darnach die Formel der Säure feststellen, so würde diese die Formel $C_{322}H_{152}O_{144}$ erhalten und demnach in $C_{12}H_{12}O_{12}$ und $C_{320}H_{142}O_{134}$ zerfallen. Eine derartige Auffassung wäre es wohl überflüssig weiter zu besprechen. Ueber die Entstehung kleiner Zuckermengen bei der Behandlung derartiger Stoffe mit Säuren in der Wärme wird ohnedies unten bei der Galläpfelsäure ausführlich die Rede sein.

IV. Verhalten der Weinsäure gegen Chloracetyl.

Ich habe Herrn Ballik veranlasst, einige Versuche über das Verhalten von den allgemein vorkommenden Säuren: Citronsäure, Aepfelsäure und Weinsäure gegen Chloracetyl anzustellen. In Betreff der Weinsäure wurden folgende Wahrnehmungen gemacht:

Wird fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Weinsäure in einer Retorte mit einem Ueberschuss von Chloracetyl übergossen und die Einwirkung durch gelinde Wärme unterstützt, so entwickelt sich eine grosse Menge von Salzsäuregas. Man lässt das verflüchtigte Chloracetyl, in dem Maasse als es sich condensirt, wieder auf die Weinsäure zurückfliessen. Nach einigen Stunden ist die Weinsäure gänzlich verschwunden und wird nun das Chloracetyl im Wasserbade abdestillirt, so bleibt eine wasserhelle, syrupdicke Flüssigkeit in dem Destillirgefässe zurück, die nach dem Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen anschiesst. Durch Erwärmen im Wasserbade (bei einer Temperatur von 85° C. des Bades) schmilzt die Säure wieder. Es wurde durch die Retorte, während die Säure geschmolzen erhalten wurde, ein Strom von trockenem Kohlensäuregas geleitet. Nachdem so die Säure von Chloracetyl gereinigt und die Salzsäure vollkommen entfernt ist, erscheint sie im geschmolzenen Zustande viel dickflüssiger, sie krystallisirt beim Abkühlen momentan in schuppenförmig über einander gelagerten, rosettenförmig

gruppirten Krystallen, die sich in Chloracetyl mit Leichtigkeit lösen und nach dem Verdunsten desselben sich in Nadeln ausscheiden. Lakmuspapier wird durch diese Substanz stark geröthet. Ihr Geschmack ist anfangs sauer, später deutlich bitter. Sie ist leichter in starkem Weingeist als in Wasser löslich, Aether löst nur sehr geringe Mengen davon. Wird die wässrige Lösung im Wasserbade verdunstet, so hinterbleibt ein syrupdicker Rückstand, welcher sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Krystalle sind Nadeln, welche an der Luft begierig Feuchtigkeit aufnehmen und zerfliessen. Beim Erhitzen über 100° C. bräunt sich die geschmolzene Substanz, giebt den Geruch nach verbranntem Papier und lässt viel Kohle, die langsam verbrennt. Barytwasser wird durch die wässrige Lösung dieser Säure nicht getrübt. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt keine Fällung in der wässrigen Lösung hervor, beim Erhitzen bräunt sich die Flüssigkeit und setzt metallisches Silber als schwarzes Pulver ab. Concentrirte Schwefelsäure löst diese Säure ohne Schwärzung auf. Basisch essigsaures Bleioxyd fällt die wässrige Lösung der Säure in voluminösen, weissen Flocken. Mit Baryt kann die Säure in zwei verschiedenen Verhältnissen verbunden werden. Setzt man der wässrigen Lösung der Säure so lange Barytwasser zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und dampft vorsichtig ein, so krystallisirt nach einiger Zeit ein Barytsalz in tafelförmigen Krystallen. Setzt man zur wässrigen Säurelösung kohlensauren Baryt im Ueberschuss, filtrirt und verdunstet die Lösung des Salzes, so bleibt eine amorphe, gummiartige Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Eine Lösung der Säure in Wasser mit einer Lösung von kohlensaurem Natron neutralisirt, giebt ein in Prismen krystallisirtes Salz.

Eine Lösung der Säure in Wasser mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, giebt, wie erwähnt, einen voluminösen, weissen Niederschlag. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter *entfernt und* das Filtrat im Wasserbade

verdunstet. Der Rückstand war schwierig krystallisirbar und die beim längeren Stehen über Schwefelsäure erscheinenden Krystalle zerflossen rasch an der Luft. Werden die Krystalle geschmolzen, so erstarrt die Masse beim Erkalten nicht, sondern stellt selbst nach 14tägigem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure noch einen farblosen, dicken Syrup dar. Das Schmelzen wurde im Wasserbade vorgenommen. Das Barytsalz der aus dem Bleisalz abgeschiedenen Säure ist amorph und zerfliesslich, das Natronsalz krystallisirt warzenförmig.

V. Bereitung von basisch-essigsaurem Bleioxyd.

Zufällig wurde ich darauf aufmerksam, dass die Bildung des basisch-essigsauren Bleioxydes in einer Silberschale unendlich schneller vor sich gehe, als in verzinnten Metallgefässen gläsernen oder Porcellangefässen. Wird Bleiglätte nach und nach in kleinen Portionen in eine Bleizuckerlösung eingetragen, die in einer Silberschale zum Sieden erhitzt ist, so löst sich das Bleioxyd beinahe augenblicklich auf und die Bereitung mehrerer Pfunde ist selbst in einer nicht sehr grossen Silberschale in Zeit von einer halben Stunde beendet.

VI. Galläpfel-Gerbstoff.

Die Untersuchung der Kastanienrinde führte zu Versuchen mit einem darin enthaltenen Gerbstoff, die nicht beendet werden konnten, ohne über die Natur des Galläpfelgerbstoffes zuerst im Reinen zu sein. Allen Eigenschaften nach ist der Gerbstoff aus der Rinde der Rosskastanie eine Substanz, welche dem Galläpfelgerbstoff nahe steht, die Zusammensetzung dagegen zeigte bestimmte Beziehungen zu jener der Gallussäure, nicht zu dem der Galläpfelgerbsäure, gleichviel ob man die Formel, welche Liebig für das Tannin aufgestellt hat oder eine von den Formeln von Strecker als die richtige Formel des Galläpfelgerbstoffes zu Grunde legt. Es erschien nothwendig, den Galläpfelgerbstoff in Arbeit zu nehmen, um die nöthigen Aufklärungen sich zu verschaffen, deren man zur Untersuchung der verwandten Substanz aus der Ross-

kastanienrinde bedurfte. Herr Kawalier hat die Mühe auf sich genommen, diese Versuche anzustellen und hat sie mit aller Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit durchgeführt. Die von ihm erhaltenen Resultate werde ich hier anführen. Zuvor will ich kurz den Stand der Kenntnisse über den Galläpfelgerbstoff bezeichnen, weil sich daraus ersehen lässt, dass die von Herrn Kawalier angestellten Versuche keineswegs überflüssig waren und die Versuche anderer Chemiker dadurch eine Bestätigung finden, deren Erfahrungen in neuester Zeit unverdienter Weise theils falsch beurtheilt, theils ignorirt wurden, seit durch die Arbeit des Herrn Strecker im Jahre 1854 die Kenntniss von der Natur der Gerbsäure festgestellt zu sein schien.

Was die procentische Zusammensetzung anbelangt, so fand Pelouze, der zuerst eine Analyse des Tannin ausführte, 50,2—50,8 p. C. Kohlenstoff und 4,0—4,4 p. C. Wasserstoff.

Alle anderen Chemiker, die später Analysen des Tannin oder des Galläpfelgerbstoffes ausführten, fanden mehr Kohlenstoff und etwas weniger Wasserstoff, als Pelouze gefunden hatte.

Liebig fand 51,5 p. C. C. und 4,1 p. C. H.
Berzelius fand 51,5 p. C. C. und 3,8 p. C. H.
Mulder fand 51,5—52,1 p. C. C. und 3,9 p. C. H.
van Bijlert fand 51,6—52,2 p. C. C. und 3,5—3,9 p. C. H.

Bis zum Jahre 1852 hatte man also alle Ursache anzunehmen, dass die Gerbsäure, welche C 51,5 p. C. und H 3,7—3,8 p. C. enthält, rein sei.

Pelouze hatte die Formel $C_{18}H_9O_{12}$ oder $C_6H_3O_4$ aufgestellt, Liebig gab dafür die Formel $C_{18}H_8O_{12}$. Sie passte zu der Beobachtung von Pelouze, dass Gerbsäure Sauerstoff absorbirt und Kohlensäure und Gallussäure liefert, denn $C_{18}H_8O_{12} + O_8 = C_{14}H_8O_{12} + 2C_2O_4$.

Liebig fand die Galläpfelgerbsäure dreibasisch. Nachdem die Formel, welche Liebig aufgestellt hatte, fortwährend für den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers gehalten wurde, erklärte Strecker (1852) dass diese Gerbsäure ein Glucosid von der Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$ sei.

Diese Formel verlangt 51,5 p. C. C. und 3,8 p. C. Wasserstoff. Durch Aufnahme von 10 Aequivalenten Wasser sollten dann 2 Aequivalente Gallussäure und 1 Aequivalent Zucker entstehen. Demnach mussten 38,62 p. C. Zucker und 72,96 p. C. Gallussäure aus 100 Theilen Gerbsäure erhalten werden. Wetherill hatte schon viel früher angegeben, dass er durch Behandlnng der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure 87 p. C. vom Gewichte des Gerbstoffes an Gallussäure erhalten habe.

Wenn nun Gerbsäure unter günstigen Verhältnissen statt 72,96 p. C. Gallussäure 87 p. C. davon liefert, so kann natürlich die Gerbsäure nicht $C_{40}H_{18}O_{26}$ sein.

Stenhouse fand, dass Salzsäure eben so gut, als Schwefelsäure zur Zersetzung der Gerbsäure gebraucht werden könne und ich kann hinzufügen, dass sie nicht nur eben so gut dazu verwendbar ist, sondern dass es so viele Vortheile gewährt, sie anzuwenden, dass die Anwendung der Schwefelsäure zu diesem Zwecke sogar eine Ungeschicklichkeit ist, wenn es sich um quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte handelt.

In demselben Jahre (1852) wie Strecker veröffentlichte W. Knop (dies. Journ. LVI, 327) den ersten Aufsatz über eine von ihm begonnene Untersuchung des Galläpfelgerbstoffes und gab die Analyse einer Substanz, die sich bei der Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks darauf bildet, die er Tanningenamsäure nannte, und für welche die Formel $C_{42}H_{20}N_3O_{23}$ aufgestellt wurde.

Da diese Thatsache sich nicht mit der Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$ zusammen reimen liess, fühlte sich Strecker bewogen, die Gerbsäurearbeit nochmals aufzunehmen. Sie erhielt jetzt die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$, die sich mit der Formel der Tanningenamsäure gut in Einklang bringen liess, die aber 82,5 p. C. Gallussäure bei der Zersetzung durch Säuren oder Alkalien liefern musste. Es wurden jetzt die Versuche von Wetherill der 87,4 p. C. davon erhalten hatte, nicht mehr ignorirt, da sie zur neuen Formel halbwegs passten. Die Gerbsäure zeigte jetzt auch die passende Zusammensetzung, sie gab 52,25 p. C. C und 3,71 H. Die Analysen von Bijlert, die bis 52,2 p. C. C gegeben hatten,

erscheinen jetzt gleichfalls angeführt, während sie im Jahre 1852 ignorirt worden waren. Damals hatte die Gerbsäure noch die Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$ und konnte nicht 52,2 p. C. Kohlenstoff enthalten. Die Analysen von Mulder erschienen Anno 1852 mit 51,5—52,1 aufgezeichnet, Anno 1854 erscheint das Mittel, mit Zuschlag von 0,1 als 51,9 p. C. C.

Im Jahre 1854 publicirte W. Knop die Fortsetzung seiner Arbeit; er zeigte, dass der Körper, den er früher Tanningenamsäure genannt hatte, das Amid der Gallussäure sei und diese daraus regenerirt werden könne, so wie dass bei der Zersetzung des Tannin durch schwefligsaures Ammoniak *kein Zucker* entstehe.

Strecker zersetzte durch Schwefelsäure das Tannin und bestimmte die Menge des dabei entstehenden Zuckers. Er erhielt 15—22 p. C. Zucker, während seine Formel 29,1 p. C. Zucker fordert. Er fand, dass bei einer kurze Zeit dauernden Einwirkung der Säure zu wenig Zucker erhalten würde, weil die Zersetzung da eine unvollständige sei, und dass bei zu lange fortgesetzter Einwirkung ebenfalls zu wenig Zucker vorfindbar sei, weil dieser dabei, selbst bei *möglichst* abgehaltenem Luftzutritt, in gefärbte Produkte übergehe. In einer Atmosphäre von Kohlensäure, Stickstoff oder Wssserstoff zu arbeiten, war Strecker nicht geneigt. Was wäre wohl dann der Grund gewesen, der sich hätte anführen lassen, wenn auch dann der Zuckergehalt nicht 29 p. C. betragen hätte? Zu gering wäre er auch dann für die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ ausgefallen und man kätte keinen Entschuldigungsgrund angeben können. Im Jahre 1857 habe ich der k. Akademie über Versuche berichtet, welche mit Baryt und organischen Substanzen in meinem Laboratorium angestellt wurden und bemerkt (dies. Journ. LXXIII, 57), dass Herr Kawalier durch Behandlung von Tannin und Barytlösung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas Gallussäure und ein Kohlehydrat erhalten habe, das der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Seit einer Reihe von Jahren waren von W. Knop die Arbeiten über Tannin fortgesetzt worden und der Schluss derselben erschien im Juni 1857. Er zeigte, dass Tannin

mit schwefligsaurem Natron eingekocht, einen Rückstand giebt, welcher so viel wiegt, als die Menge des verwendeten Tannin + der Menge des schwefligsauren Natron, dass dieser Rückstand aus Ellagsäure, Gallussäure und einem Körper besteht, der durch Schwefelsäure carmoisinroth gefärbt wird, aber *keinen Zucker* enthält. W. Knop schliesst daraus, dass das Tannin keine Zuckerverbindung sein könne, da bis auf 5—6 p. C. Verlust, dasselbe in Gallussäure übergehe. Diese 5—6 p. C. seien aber, abgesehen von der entstehenden Ellagsäure, nicht Zucker, sondern ein Kohlehydrat von ganz anderen Eigenschaften als der Zucker. Wird statt schwefligsaurem Natron schwefligsaures Ammoniumoxyd zur Behandlung der Gerbsäure der Galläpfel verwendet, so entsteht statt gallussaurem Natron das Amid der Gallussäure und ein zweites Amid, das nicht wie das eben erwähnte Amid krystallisirt, sondern in der Mutterlauge zurückbleibt, entweder verbunden oder gemengt mit einem Kohlehydrat. Auch hierbei entsteht nach W. Knop kein Zucker.

Aus diesen Versuchen von Knop ergiebt sich, dass von einer Entstehung von 29 p. C. Zucker aus dem Tannin keine Rede sein könne, wenn auch statt dem Kohlehydrate, welches neben Ellagsäure und Gallussäure aus dem Tannin bei der Einwirkung von schwefligsaurem Salz entsteht, bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure Zucker entstehen sollte. Eine solche Zuckermenge war nur dann zu erwarten, wenn die Galussäure die Fähigkeit haben sollte, durch Behandlung mit Säuren in Kohlensäure und Zucker unter Aufnahme von Wasser zu zerfallen. Dann war es aber sehr sonderbar, dass nur 15—22 p. C. Zucker und nicht weit mehr als 29 p. C. davon bei der Behandlung von Strecker entstanden waren.

Beinahe in allen Pflanzen, die im Verlaufe von 9 Jahren im hiesigen Laboratorium analysirt wurden, hatte sich ein oder der andere Bestandtheil gefunden, der durch Behandlung mit Säuren oder Alkali oder einem Fermente eine Spaltung erlitt und neben irgend einem anderen Produkte eines lieferte, welches die Zusammensetzung und Eigenschaften des Zuckers zeigte, oder woran wenigstens die

letzteren beobachtet wurden, wenn schon Mangel an Material die Analyse zur Unmöglichkeit machte, wie dieses in ein paar Fällen stattfand; das Arbutin, die Caïncasäure, Ruberythrinsäure, das Saponin, das Pinipikrin und Aesculin, so wie die Chinovagerbsäure, die Gerbsäuren aus *Pinus sylvestris* u. s. w. mögen als Beispiele dienen.

Bei diesen Untersuchungen, wo oft aus ungemein grossen Mengen verwendeten Materiales nur sehr kleine Mengen des zu untersuchenden Stoffes erhalten wurden, machte sich das Bedürfniss immer fühlbarer, eine Methode zur Reindarstellung des Zuckers zu haben, der unter verschiedenen Verhältnissen mit anderen Stoffen gemengt erhalten wird, wenn man derlei gepaarte Verbindungen spaltet. Ich habe dieses Verfahren (dies. Journ. LXXII, 385) genau beschrieben. Mit Hülfe desselben musste es möglich sein, bei dem Tannin über die Bildung oder Nichtbildung des Zuckers ins Reine zu kommen. Ob aus Tannin bei Behandlung mit Säuren Zucker entstehe oder nicht, wie viel Zucker es liefere, ob die Gallussäure bei Behandlung mit Säuren Zucker giebt oder nicht, das waren Fragen, die beantwortet werden mussten. Ueber die Art und Weise, nicht nur das Tannin, sondern alle ähnlichen Stoffe in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit Säuren oder in einer Atmosphäre von Wasserstoff mit Alkali zu behandeln, ist das Nothwendige von mir schon früher mitgetheilt worden.

Herr Kawalier hat es übernommen, die zur Beantwortung dieser Fragen nothwendigen Versuche anzustellen und hat sie mit aller Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit ausgeführt.

Die beiden Versuche des Herrn Kawalier, Gallussäure durch Behandlung mit Salzsäure in der Siedhitze in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas und mit Barytlösung bei der Siedhitze in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Zucker und Kohlensäure zu spalten, gaben ein negatives Resultat.

In beiden Fällen wurde kein Zucker erhalten und bei der Behandlung des Tannin entstehender Zucker kann da-

her nicht durch Zerlegung der Gallussäure in Zucker und Kohlensäure gebildet werden.

Tannin wurde hierauf in Wasser gelöst, die concentrirte Lösung mit Salzsäure versetzt, bis beiläufig der dritte Theil des gelösten Tannin ausgeschieden war. Die Flüssigkeit, welche von dem gefällten Tannin, welches zu einer gefärbten, harzartigen Masse sich zusammenballte, abgegossen wurde, versetzte man wieder mit Salzsaure, bis die Halfte des gelösten Tannin niedergeschlagen war. Auch das jetzt sich Ausscheidende war nicht farblos. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde vollends mit Salzsäure ausgefällt und die rein weissen Flocken als ein gereinigtes Tannin dazu verwendet, um nachzuweisen, ob Traubenzucker daraus durch Einwirkung von Säuren bei erhöhter Temperatur entsteht oder nicht, und zu sehen, ob ausser Zucker und Gallussäure anderweitige Produkte gebildet werden. Die in dünneren Schichten farblose, in sehr dicken Schichten blass weingelbe, wässrige Lösung des mit Salzsäure zuletzt gefällten Tannin wurde in einen Kolben mit mässig concentrirter Salzsäure gebracht, die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und in einer Atmosphare von Kohlensäure der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt. Die heisse farblose Lösung färbt sich beim beginnenden Kochen gelblich, die Farbe wurde aber nach vierstündigem Kochen nicht intensiver. Es schied sich nach und nach während dieser Zeit ein gelbliches Pulver ab. Die Flüssigkeit liess man in der Atmosphäre von Kohlensäure erkalten und ruhig 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, wobei sich die Menge des gelben Pulvers noch etwas vermehrte.

Das abgeschiedene Pulver wurde nach der Methode gereinigt, die Wöhler und Merklein für die Reinigung der Ellagsäure angaben.

0,2625 gereinigte Substanz gaben, bei 150° C (Temperatur des Oelbades) getrocknet, 0,533 Kohlensäure und 0,0535 Wasser oder in 100 Theilen:

C	55,38
H	2,26
O	42,34
	100,00

Der Absatz war also Ellagsäure. Die abfiltrirte Flüssigkeit erstarrte beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure und Kali zu Krystallen von Gallussäure, die zwischen Löschpapier gepresst und aus Wasser umkrystallisirt zur Analyse verwendet wurden.

0,289 Gallussäure gaben bei **100°** C. im Vacuo **0,5213** Kohlensäure und **0,0992** Wasser, oder in **100** Theilen:

C	49,19
H	3,81
O	47,00
	100,50

Die Krystalle sind also ziemlich reine Gallussäure.

Ein Theil der gallussäurehaltigen, von der Ellagsäure abfiltrirten Flüssigkeit wurde, um die Salzsäure grösstentheils wegzuschaffen, mit feuchtem, breiförmigen, frischbereiteten, kohlensauren Bleioxyd behandelt und filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem kohlensauren, basischen Bleioxyd und etwas basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt. Die von dem Unlöslichen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und Durchstreichen von Kohlensäure befreit und mit etwas phosphorsaurem Silberoxyd (frisch gefällt) versetzt, so lange bis die gelbe Farbe des Silbersalzes sich nicht mehr veränderte, die Flüssigkeit vom Niederschlage durch ein Filter getrennt, mit chemisch reinem, frischbereiteten Bleiweiss vermischt, nach einer halben Stunde abermals filtrirt, Spuren von Blei mit Schwefelwasserstoff weggeschafft und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Es blieb ein honigdicker, schwach gelblicher, süssschmeckender Rückstand, der nach einigen Tagen zu einer vollkommen weissen Krystallmasse erstarrte, welche alle Eigenschaften des Traubenzuckers zeigte.

Es ergiebt sich daraus, dass bei Behandlung von Tannin mit Säure in einer Atmosphäre von Kohlensäure, also bei völlig abgehaltenem (nicht bei möglichst abgehaltenem) Luftzutritt Gallussäure entsteht, Ellagsäure und Zucker in krystallisirter Gestalt. Die Versuche, welche Strecker anstellte, finden dadurch ihre Erledigung.

Um zu sehen, *wie viel* Zucker und Ellagsäure neben

Gallussäure unter den erwähnten Vorsichtsmassregeln aus dem Tannin gebildet wird, wurde von derselben Gerbsäure, die zu dem erwähnten qualitativen Versuche gedient hatte, ein Theil verwendet.

Die nach Entfernung der Salzsäure aus ihrer Lösung in Wasser, im Vacuo eingetrocknete Gerbsäure wurde bei 120° C. (des Oelbades) im Vacuo getrocknet und analysirt.

0,3262 Substanz gaben 0,6063 Kohlensäure und 0,110 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	50,69
H	3,74
O	45,57
	100,00

Von der trockenen Säure wurden 0,9723 Grm. in einen Kolben gebracht, in Wasser gelöst, Salzsäure zugesetzt, die Luft durch Kohlensäure ersetzt und drei Stunden im Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt. Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten und längerem Stehen von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt. Die Menge der Ellagsäure betrug 0,0543 Grm. oder 5,58 p. C. vom Gewichte des Tannin. Die von der Ellagsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Bleioxyd und mit basisch essigsaurem Bleioxyd in kleiner Menge versetzt, um die meiste Salzsäure und alle Gallussäure zu entfernen. In die abfiltrirte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet, das wenige Schwefelblei entfernt und der Zuckergehalt der Flüssigkeit nach der Methode von Fehling bestimmt. Die Gesammtmenge der Flüssigkeit betrug 444 C. C., bis zu welcher Menge sie durch Verdunsten im Wasserbade eingeengt worden war. 120,2 C. C. davon waren im Mittel erforderlich, um 5 C. C. der Fehling'schen Flüssigkeit zu reduciren. Der Zuckergehalt beträgt also 9,49 p. C. vom Gewichte des Tannin. Ein Tannin also, welches den Kohlenstoffgehalt, den Pelouze darin gefunden hatte, und einen etwas geringeren Wasserstoffgehalt als ihn die Chemiker mit Ausnahme von v. Bijlert und Strecker ausgemittelt hatten enthielt, gab 5,58 p. C. Ellagsäure und 9,49 p. C. Zucker.

Es war nöthig zu sehen, ob das Tannin nicht durch *andere* Reinigungsprocesse von anderer Zusammensetzung

erhalten werden könne, und welche Mengen von Zucker und Ellagsäure es dann neben Gallussäure liefern würde, wenn überhaupt Zucker und Ellagsäure Zersetzungsprodukte des reinen Tannin sein sollten.

Herr Kawalier behandelte gestossene türkische Galläpfel in einem Verdrängungsapparate mit Aether und Wasser. Es bildeten sich in dem untergestellten Gefässe drei Schichten, eine oberste, gelbliche, dünnflüssige, welche viel Gallussäure enthielt, eine mittlere, syrupdicke, bräunlichgelb gefärbte Schichte, und eine unterste braun gefärbte Schichte, die bei der Behandlung mit Säuren oder beim längeren Stehen in wohlverschlossenen, vollgefüllten Flaschen viel Ellagsäure absetzte. Es musste demnach die Galläpfelgerbsäure aus der mittleren Schichte dargestellt werden. Sie wurde daher nach der Trennung von den beiden anderen Schichten mit erneutem Aether gewaschen, nach der Abscheidung des Aethers mit Wasser gemischt und im Wasserbade erwärmt, um den Aether ganz wegzuschaffen. Hierauf wurde die mit Wasser verdünnte Lösung mit wässriger Bleizuckerlösung gefällt.

Der gelblichweisse Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, vom Filter genommen und in einer Mischung von 50 C. C. concentrirter Essigsäure auf 200 C. C. Wasser durch Umrühren vertheilt. (Die Menge des Niederschlages füllte einen Trichter von 8 Zoll Durchmesser an der Oeffnung.) Das Gelöste wurde, von dem ungelösten Theile durch ein Filter getrennt und das Ungelöste mit Wasser gewaschen. Die Lösung war blassgelb gefärbt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung von 100 C. C. Essigsäure und 200 C. C. Wasser behandelt, wodurch wieder eine Lösung entstand, die abfiltrirt wurde und ein Rückstand blieb, der nach dem Waschen mit Wasser mit einem Gemisch von 150 C. C. Essigsäure und 150 C. C. Wasser behandelt wurde. Der dabei ungelöst gebliebene Antheil wurde von der Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und mit einem Gemisch von 200 C. C. Essigsäure und 100 C. C. Wasser behandelt. Der Rückstand, der hierbei blieb, wurde mit 200 C. C. Essigsäure zusammengebracht. Der Rückstand, welcher sich jetzt in

200 C. C. Essigsäure vollkommen gelöst haben würde, wurde mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die fünf Lösungen wurden jede für sich mit Bleiessig gefällt, die Niederschläge mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nur die erste essigsaure Lösung war gelblich gefärbt, alle anderen vier Lösungen waren farblos. Die sechs durch Schwefelwasserstoffgas zerlegten Portionen des Bleisalzes wurden, nach Austreiben des Schwefelwasserstoffes durch Kohlensäure in der Wärme, über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht und verdunstet. Die erste Flüssigkeit liess dabei fast reine Gallussäure, die zweite Flüssigkeit liess ein Gemisch von Gallussäure und Gerbsäure, in dem Rückstande der Verdunstung der dritten Flüssigkeit waren nur Spuren von Gallussäure neben der Gerbsäure enthalten. Die Flüssigkeiten 4 und 5 trockneten zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse ein, die nach und nach undurchsichtig wurde, vollkommen weiss, und leicht zu einem weissen Pulver zerreiblich war.

Die Flüssigkeit aus dem 6. Bleisalzantheile, der bei der oben angegebenen Behandlung mit Essigsäure als ungelöst zurückgeblieben war, hatte eine gelbliche Farbe, im Vacuo beim Verdunsten schied sich daraus etwas Ellagsäure ab. Diese wurde abfiltrirt und das Filtrat weiter im Vacuo verdunstet.

Die aus der 4. Portion des Bleisalzes erhaltene Gerbsäure bei 100° C. im Vacuo getrocknet gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4801 Gerbsäure gaben 0,8945 Kohlensäure und 0,1670 Wasser, d. i. in 100 Theilen:

C	50,81
H	3,86
O	45,33
	100,00

Von dieser Gerbsäure gaben 2,1616 Grm. mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure zersetzt 0,03 Ellagsäure. Die ganze Flüssigkeitsmenge war = 409 C. C. Davon waren 108 C. C. im Durchschnitte erforderlich auf 5 C. C. der Fehling'schen Flüssigkeit. Somit gaben 100 Theile dieser Gerbsäure 1,38 Ellagsäure und 4,38 Zucker.

Von derselben Gerbsäure aus der 4. Portion, welche zu diesen Versuchen gedient hatte, wurde eine hinreichende Menge zu Pulver zerrieben, mit Aether übergossen, der Aether nach einiger Zeit entfernt und durch eine neue Portion Aether ersetzt. Die beiden ersten Aethermengen wurden, als etwas gefärbt, beseitigt. Der Rückstand löste sich in einer hinreichenden Menge Aether bis auf einen unwägbaren Rest auf. Diese Lösung wurde mit Wasser vermischt, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

0,3433 von dieser Gerbsäure gaben **0,6509** Kohlensäure und **0,1162** Wasser oder in **100** Theilen:

C = 51,71
H = 3,76
O = 44,53
100,00

0,343 Grm. dieser Säure mit Salzsäure zersetzt gaben **0,0025** Ellagsäure. Von den **65** C. C. Flüssigkeit waren **13,4** nothwendig auf **1** C. C. der Fehling'schen Flüssigkeit. Dieses entspricht **0,73** p. C. Ellagsäure und **7,07** p. C. Zucker.

Die Gerbsäure aus dem **6.** Antheile des Bleisalzes wurde ebenfalls analysirt.

0,3858 Grm. davon gaben **0,7385** Kohlensäure und **0,1245** Wasser oder in **100** Theilen folgende Zusammensetzung:

C = 52,21
H = 3,59
O = 44,20
100,00

0,275 Grm. davon mit Salzsäure zerlegt gaben **0,020** Ellagsäure und **187** C. C. Flüssigkeit, von der **68—69** C. C. auf **1** C. C. der Fehling'schen Flüssigkeit verbraucht wurden. Diese Portion lieferte also **7,27** p. C. Ellagsäure und **4,96** Zucker.

Die **5.** Portion der Gerbsäure wurde nicht weiter beachtet, da sich kein Unterschied von der **4.** Portion bemerken liess.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Gerbsäure, wie man sie durch Ausziehen der Galläpfel mit Wasser und Aether erhält, ein Gemenge ist, dass durch

Fällung der mittleren Schichte der gerbsauren Lösung mit Bleizuckerlösung und fractionirtes Lösen in Essigsäure und Wasser zuerst die Verbindung des Bleioxydes mit Gallussäure in Lösung übergeht während die letzten Antheile des Bleisalzes Ellagsäure enthalten, die sich aus der nach dem Zersetzen des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösung beim Verdunsten im Vacuo ausscheidet. Es geht ferner aus dem Verhalten der mittleren Portion gegen Aether hervor, dass auch diese Portion noch ein Gemenge sei, wovon ein kleinerer Theil sich viel leichter in Aether löst. Die oberste Schichte der Flüssigkeit, welche bei der Extraction der Galläpfel erhalten wird, enthält die Hauptmenge der Gallussäure, die unterste giebt die meiste Ellagsäure.

Es ergiebt sich ferner, dass zwischen der Menge der Ellagsäure und des Zuckers, welche bei der Behandlung mit Salzsäure bei Luftausschluss entstehen, kein bestimmtes Verhältniss nachweisbar ist. Die Gerbsäure, welche dem Anscheine nach am reinsten war, gab nur 0,73 p. C. Ellagsäure und 7,07 p. C. Zucker. Diese Säure enthielt 51,7 p. C. Kohlenstoff. Die Säure, welche den Kohlenstoffgehalt hatte, wie ihn Strecker 1854 fand, gab dagegen 7,27 p. C. Ellagsäure und 4,96 p. C. Zucker. Die Substanz, welche man Galläpfelgerbstoff oder Tannin nennt, ist somit, abgesehen von einer Verunreinigung mit Gallussäure, ein Gemisch von wenigstens zwei Körpern. Die Ellagsäure ist nicht fertig gebildet der Gerbsäure beigemengt, sie scheidet sich aus der heissen Lösung der Gerbsäure in Salzsäure nach und nach aus und ist in dieser Flüssigkeit beinahe ganz unlöslich. Die Ellagsäure entsteht nicht aus der Gallussäure, denn reine Gallussäure lässt sich mit Salzsäure bei Abschluss der Luft ohne Veränderung oder Bildung von Ellagsäure 4 Stunden lang kochen. Es ist somit eine Verbindung in dem sogenannten Tannin enthalten, welche bei der Behandlung mit Salzsäure entweder unter Wasseraufnahme oder Austritt von den Elementen des Wassers in Ellagsäure übergeht. Die zweite Verbindung, die im Tannin enthalten ist, giebt die Gallussäure. Ob dabei Zucker entstehe aus dieser Verbindung,

ist aus den angegebenen Versuchen nicht mit Gewissheit zu ersehen, der Zucker könnte durch Umwandlung eines dritten Körpers entstehen, welcher in dem Tannin mit den beiden Substanzen gemengt sein könnte, wovon die eine in Gallussäure, die zweite in Ellagsäure bei der Behandlung mit Säuren übergeht. Gewiss ist es nach diesen Versuchen, dass W. Knop Recht hat, wenn er behauptet, das Tannin sei kein Glucosid. Die Mengen Zucker, die entstehen, sind bei Weitem zu gering, als dass sie eine solche Anschauungsweise zuliessen, wie auch Knop im Stande war, bis auf 5—6 p. C. Verlust die Gerbsäure in Gallussäure überzuführen. Knop erhielt dabei einen Farbstoff von der Formel CxHxOx, während Herr Kawalier bei der Behandlung mit Säuren Traubenzucker, bei der Behandlung mit Alkali unter Ausschluss der Luft ein Kohlehydrat von der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ erhielt, das kein Zucker war und sich nicht in Zucker umwandeln lässt. Es mussten noch weitere Versuche angestellt werden, um über die Gerbsäure ins Reine zu kommen. Ich werde sie nebst einigen andern Arbeiten später mittheilen.

II.

Ueber einige neue Verbindungen des Fluorkiesels.

Von

Dr. **W. Knop**.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Fluorkieselgas wird von Alkohol, der nicht mehr als 5 p. C. Wasser enthält, absorbirt, ohne dass Kieselsäure sich ausscheidet. Dieses Factum ist bekannt, man hat aber das Produkt der Einwirkung von Fluorkiesel auf Alkohol für eine einfache Lösung des Gases in Alkohol angesehen, und es, wie es scheint, überhaupt wenig beachtet.

Ich glaube, dass ein mit Fluorkieselgas gesättigter Alkohol die Kieselflusssäure in vielen Fällen ersetzen kann. Die wässrige Kieselflusssäure zu bereiten, ist eine unangenehme Arbeit. Soll die Säure gehörig concentrirt ausfallen, so ist man dabei dem sehr angreifenden Fluorkieselgase mehr oder weniger ausgesetzt, und mit der Masse der ausgeschiedenen Kieselsäure, die man abseihen muss, geht ein nicht unbeträchtlicher Theil des Produktes wieder verloren.

Mit der grössten Leichtigkeit und ohne jede Belästigung sättigt man den Weingeist mit Fluorkiesel. Man erhält eine Flüssigkeit, die für eine der concentrirtesten Säuren gelten kann. Ich habe sie näher untersucht und gefunden, dass diese Flüssigkeit keineswegs eine blosse Lösung von Fluorkiesel in Alkohol ist, sie enthält Kieselflusssäure und Kieselsäure an Aethyloxyd gebunden. Die Wirkung des Fluorkiesels auf ganz wasserfreien Alkohol ist ganz der auf Wasser analog, es bilden sich hier statt der Hydrate der Kieselflusssaure und Kieselsäure deren Aether, und man stösst hiermit auf nichts Anderes als auf eine von den vielen Analogien, die Wasser und Alkohol zeigen.

Enthält der Alkohol einige Procente Wasser, so bemerkt man im Aeussern der Flüssigkeit keinen Unterschied, in ihrer Zusammensetzung tritt nur die Aenderung ein, dass das beigemengte Wasser sich mit dem Fluorkiesel in Kieselflusssäure und Kieselsäure zersetzt, letztere aber wird von der sauren Flüssigkeit in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst, somit erfolgt auch hier keine Ausscheidung, so lange der Alkohol keinen grösseren Wassergehalt hat.

Alkohol von 92 p. C. verschluckt eine lange Zeit Fluorkiesel, ohne Ausscheidung von Kieselsäure, fängt indessen, wenn die mit der Bildung der Kieselflusssäure zunehmende Quantität erzeugter Kieselsäure das Lösungsvermögen der Säure abgestumpft hat, an zu opalesciren, durch sich ausscheidende Kieselsäure.

Bei schwächerem Weingeiste tritt die Ausscheidung von Kieselsäure früher ein, die Reaction zwischen Wasser und Fluorkiesel wird vorherrschend und es entstehen nun

Kieselflusssäure und Kieselsäurehydrat, das sich in reichlicher Menge ausscheidet.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf ein derartiges Produkt, das mit einem möglichst entwässerten Alkohol, der am Alkoholometer 100° zeigte, dargestellt wurde. Es ward käuflicher sogenannter absoluter Alkohol (von 98°) nochmals über grosse Mengen Chlorcalcium destillirt und mit trocknem Fluorkiesel gesättigt.

Das Fluorkieselgas wird, sobald alle Luft aus dem Entwickelungsapparate ausgetrieben ist, ganz vollständig verschluckt, so dass die Blasen des Gases den Spiegel des vorgelegten Alkohols nicht erreichen. Später wallt die Flüssigkeit da, wo die Blasen eintreten, stark auf. Setzt man aber einen zweimal durchbohrten Kork auf die Flasche, durch dessen eine Durchbohrung das Gasleitungsrohr eintritt, in dessen andere ein Abzugsrohr eingesetzt ist, so dauert es bei der Sättigung von circa 200 Grm. Alkohol noch sehr lange, bis Fluorkiesel hier austritt. Man leitet so lange Fluorkiesel in den Alkohol, bis das aus dem Ableitungsrohre austretende Gas eine Wasserfläche sofort mit Kieselsäure überzieht, während die Flüssigkeit mit Wasser und Eis kalt gehalten wird. Das Volum des Alkohols nimmt dabei nicht unbeträchtlich zu. Ein solcher bei circa 0° bis 3° oder 4° gesättigter Alkohol von 100 p. C. hat folgende Eigenschaften.

Beim Oeffnen des Gefässes entweicht stossweise dichter Dampf von Fluorkiesel. Lässt man die Flüssigkeit aus einem hohen Gefässe an der Luft verdunsten, so wächst dessen Mündung durch zierliche Dendriten von Kieselsäure zu, die Tropfen einer sauren Flüssigkeit in den Axillen tragen. Das spec. Gew. betrug bei einem solchen Präparate 1,044 bei 15° verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur. Der Geschmack ist dem einer concentrirten Säure, namentlich dem der Schwefelweinsäure, sehr ähnlich. Die Flüssigkeit greift das Glas gar nicht oder unmerklich an.

Auf kohlensaures Kali gegossen, ist sie ohne alle Wirkung. Kohlensaurer Kalk entwickelt träge Kohlensäure. Aetzkalk nimmt Kieselflusssäure daraus auf. Vorher ge-

schmolzenes zweifach chromsaures Kali, auch das Gemenge von zweifach chromsaurem Kali und Aetzkalk oxydirt die Kieselflusssäure; es bildet sich eine grüne Flüssigkeit. Chlorsaures Kali entwickelt, sobald es nur Anfangs damit erwärmt wird, indem die Flüssigkeit freiwillig weiter siedet, einen Strom von Fluorsilicium, Essigätherdampf und Chloräthyl. Jodkalium bildet Jodwasserstoff und Jodäthyl, gefärbt durch ausgeschiedenes Jod. Aetzkali giebt damit einen Niederschlag. Essigsaures Kali, damit übergossen, entwickelt erst den Geruch nach Essigsäure, bald darauf nach Essigäther. Die alkoholischen oder mit Alkohol versetzten Lösungen der meisten Metallsalze geben damit gallertartige Niederschläge.

Destillirt man die Flüssigkeit, so entweicht ein dichter Strom von Fluorkiesel. In der Retorte scheidet sich stets Kieselgallerte in allerdings geringer Menge aus. Zuletzt, auch wenn man, um das Entweichen des Fluorkiesel zu erleichtern, die Flüssigkeit mit dem doppelten Volum wasserfreien Aethers gemischt hatte, wird der Siedepunkt bei $79^3/_4{}^0$ constant; es geht eine Flüssigkeit über, die schwach sauer reagirt und auf Zusatz von Ammoniak Kieselgallerte fallen lässt; sie enthält auch noch Fluor. Auch bei der Destillation der mit Aetzkalk behandelten ursprünglichen Flüssigkeit und der Destillation mit Salzen, z. B. Quecksilberchlorid, wurde stets diese Flüssigkeit erhalten, die erst nach wiederholter Destillation über Aetzkalk frei von Kieselsäure und Fluor übergeht und dann alle Eigenschaften von reinem Alkohol hatte.

Mischt man den mit Fluorkiesel gesättigten Alkohol mit wenig Wasser, so erstarrt das Gemisch bald zu klarer Gallerte. Verdünnt man mit vielem Wasser, so bleibt alle Kieselsäure in Lösung, und erst nach längerem Kochen oder beim Eindunsten scheidet diese sich aus. Verdünnt man mit vielem Wasser, so fällt auf Zusatz von Ammoniak Kieselgallerte. Fügt man Ammoniak direct zu der alkoholischen Flüssigkeit, so entstehen die unten beschriebenen Ammoniakverbindungen. Die Flüssigkeit löst frisch gefällte Kieselgallerte.

Da die Ermittelung der Zusammensetzung, namentlich die Elementaranalyse der erhaltenen Verbindungen einige Schwierigkeiten hatte, so schicke ich darüber folgende Bemerkungen voraus.

Die ersten Analysen führte ich mit chromsaurem Blei aus, das sich ganz unbrauchbar hierzu zeigte. Es wird stets Fluor ausgetrieben, das als Flusssäure und Fluorkiesel bis in den Kaliapparat mit übergeht. Die Analyse gelang, als ich zu der Art von Verbrennung zurückkehrte, die ich schon seit einer Reihe von Jahren für alle sonstigen organischen Substanzen angewendet habe. Das Verbrennungsrohr ist mehr als meterlang und enthält eine lange Colonne gekörntes Kupferoxyd. Man legt es in den Ofen, bringt das Kupferoxyd zum Glühen und leitet einen getrockneten Luftstrom hindurch. Nun legt man vorn alle Apparate an, wobei das Kupferoxyd fortglüht, zieht das hintere Ende aus dem Kautchukschlauche, womit der Trockenapparat für die aus dem Gasometer strömende Luft (oder Sauerstoffgas) endigt, und schiebt die Substanz, die sich in einem Glasrohre befindet, oder hier die Glaskügelchen mit der Flüssigkeit, bis vor das heisse Kupferoxyd. Diese Behälter werden auf einen Streifen Drahtsieb gelegt, damit sie später nicht an das Verbrennungsrohr anschmelzen. Wo die Substanzen, wie die unten beschriebenen Harnstoffverbindungen, Stickstoff enthalten, legt man an beiden Enden der Kupferoxydcolonne metallisches Kupfer vor, das hintere Kupfer dient blos dazu, der Luft, die während des Trocknens durch das Kupferoxyd geleitet wird, den Sauerstoff zu entziehen und das vordere Kupfer blank zu erhalten.

Alle folgenden Analysen wurden im Luftstrome statt in Sauerstoff gemacht, den man sehr langsam durch das Rohr gehen lässt. Man beobachtet, wie weit das Kupferoxyd und das Verbrennnungsrohr dabei weiss beschlägt. Geht dieses bis nahe an den Kork vor sich, so ist das Wasser im Chlorcalciumrohre sauer und dann ist auch Fluorwasserstoff in den Kaliapparat übergegangen. Nach einer auf diese Weise misslungenen Analyse lernt man die nöthige Menge Kupferoxyd abschätzen.

Die *Elementaranalysen des mit Fluorkiesel gesättigten Alkohols* sind folgende:

I. **0,236** Substanz gaben **0,2755** Kohlensäure und **0,160** Wasser.

II. **0,3792** Substanz gaben **0,3865** Kohlensäure und **0,243** Wasser.

Da bei der Bildung dieser Substanz vom Alkohol nichts entweicht, so muss er die Elemente vom Fluorkiesel und Alkohol enthalten. Es geht aus dieser Analyse hervor, dass der bei 0—4° mit Fluorkiesel vollständig gesättigte absolute Alkohol die Elemente von **1** Fluorkiesel gegen die von **2** Alkohol enthält, denn man hat

Si	—	—	1 = 21	12,3
Fl	—		3 = 57	33,5
C	27,9	27,7	8 = 48	28,2
H	7,5	7,1	12 = 12	7,0
O	—	—	4 = 32	—
			170	

Man kann bei einiger Vorsicht den Theil Kiesel, der als Kieselflusssäure in diesem Produkte enthalten ist, von der Kieselsäure, die es als kieselsaures Aethyloxyd enthält, trennen, wenn man den Fluorkieselalkohol mit Wasser verdünnt, etwas Essigsäure dazu fügt und nun mit essigsaurem Baryt versetzt. Man fügt etwas Weingeist dazu, so dass dieser im Ganzen etwa $^1/_4$ vom zugesetzten Wasser ausmacht; hierin ist das Kieselfluorbarium zur Genüge unlöslich. Man lässt es sich vollkommen absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit und filtrirt den Rest, den man mit alkoholhaltigem Wasser wäscht. Das Filtrat wird eingedunstet, der Rückstand angesäuert und mit Wasser behandelt, um den Ueberschuss von Barytsalz zu lösen. Hierbei bleibt die Kieselsäure zurück, die man auf dem Filter sammelt, glüht und wägt. Hat man den Fluorkieselalkohol nicht genug mit Wasser versetzt, so fällt nicht das krystallinische Kieselfluorbarium, sondern ein schleimiger Niederschlag, vielleicht ein Gemenge von jenem und kieselsaurem Baryt. Einige Bestimmungen der Art wurden mit einem nicht völlig mit Fluorkiesel gesättigten Alkohol angestellt.

I. 1,737 Substanz gaben 1,048 Kieselfluorbarium = 0,1048 Si und das Filtrat davon 0,098 Kieselsäure = 0,0455 Si.

II. 2,255 Substanz gaben 1,382 Kieselfluorbarium = 0,1382 Si und das Filtrat davon 0,148 Kieselsäure = 0,069 Si.

Dividirt man namentlich in Analyse II. die erste Menge Silicium durch 2, so erhält man 0,069, also sehr genau die Menge, welche als Kieselsäure im Filtrate enthalten ist.

Diese Versuche wurden angestellt, um zu finden, wie der mit Fluorkiesel gesättigte Alkohol sich bei der Zersetzung mit Wasser verhielt. Es geht daraus hervor, dass das Fluor nicht in eine innigere Verbindung mit Aethyl, etwa zu Fluoräthyl, getreten ist. Das Verhalten ist vielmehr so, wie wenn der freie Fluorkiesel auf Wasser einwirkt, nur mit dem Unterschiede, dass während des Ausfällens der Kieselflusssäure durch essigsauren Baryt nicht Kieselgallerte sich ausscheidet. Die Kieselsäure bleibt an Aethyloxyd gebunden in Lösung. Bei der Zersetzung des Fluorkieselalkohols durch Wasser entstehen die der Gleichung $3SiFl_3 + 3HO = Si_2Fl_6 + 3HFl + SiO_3$ entsprechenden Mengen Kieselflusssäure und Kieselsäure.

Da sich schon aus diesem Versuche vermuthen liess, dass die Flüssigkeit in nichts Anderem als einem Gemenge von kieselflusssaurem und kieselsaurem Aethyloxyd bestehe, gebildet ganz analog den Produkten, welche Fluorkiesel mit Wasser erzeugt, nämlich:

$$3SiFl_3 + 6HO = \begin{cases} Si_2H_3Fl_9 & \text{Kieselflusssäure} \\ SiH_3O_6 & \text{Kieselsäurehydrat} \end{cases}$$

$$3SiFl_3 + 6C_4H_6O_2 = \begin{cases} Si_2H_3Fl_9 + \begin{cases} 3HO \\ 3C_4H_5O \end{cases} & \text{kieselflusss. Aethyloxyd + Wasser} \\ SiO_3 + 3C_4H_5O & \text{kieselsaures Aethyloxyd:} \end{cases}$$

so kam es darauf an, Versuche anzustellen, welche die Natur dieser Flüssigkeit darlegen mussten. Gegen die Voraussetzung, dass diese Flüssigkeit zwei Aether enthalte, spricht auf den ersten Blick überdiess der Umstand, dass beim Mischen derselben mit Wasser nicht einer der bekannten Kieselsäureäther sich ausscheidet. Die von Ebelmen dargestellten Aether der Kieselsäure sind in Wasser unlöslich und zersetzen sich damit langsam unter Ausscheidung von Kieselsäure, während diese Flüssigkeit

beim Verdünnen mit viel Wasser eine vollkommen klare Flüssigkeit giebt, die erst bei anhaltendem Kochen und Eindunsten Kieselgallerte liefert.

Es musste nun darauf Bedacht genommen werden, dass die Reagentien, welche behufs dieser Untersuchung mit der Flüssigkeit zusammengebracht werden sollten, weder Wasser enthielten noch mit der Kieselflusssäure erzeugen konnten, damit ein Schluss auf die Vertheilung der Elemente in jener Flüssigkeit gezogen werden könne. Somit war die Anwendung von Oxyden aller Art ausgeschlossen. Da der reagirende Körper nun ferner in absolutem Alkohol löslich sein musste, so blieb wenig Aussicht, ein geeignetes Reagens unter den unorganischen Körpern zu finden. Ich wählte daher organische, nämlich Harnstoff, Anilin und Ammoniak.

I. Versuche mit Harnstoff.

Die Untersuchung des mit Fluorkieselgas gesättigten Alkohols mittelst Harnstoff geschah auf dreifache Weise:

A. Es wird die alkoholische Flüssigkeit im grossen Ueberschusse gegen Harnstoff angewandt.

B. Die erstere gegen Harnstoff in nicht sehr überwiegender Menge.

C. Es wird Harnstoff in überwiegender Menge gegen die alkoholische Flüssigkeit angewandt.

Der Harnstoff ward bei diesen Versuchen stets längere Zeit bei 50—60° und endlich bei circa 90° vollkommen ausgetrocknet.

A. Man verdünnt eine Quantität des mit Fluorkiesel gesättigten Alkohols mit absolutem Alkohol und löst Harnstoff darin unter Erwärmen, doch so, dass die Flüssigkeit bei Weitem nicht gesättigt wird, sondern stark nach Fluorkiesel riecht. Der Harnstoff verschwindet darin sofort. Man versetzt nun mit dem 5—6fachen Volum wasserfreien Aethers. Es fällt ein Syrup. Man lässt die Flüssigkeit sich klären, giesst ab, löst den Syrup in absolutem Alkohol, filtrirt wo nöthig und fällt von Neuem mit Aether. Man decantirt die ätherische Flüssigkeit und bringt den Syrup in ein Schälchen.

In einem luftdichten Gefässe über Chlorcalcium und Schwefelsäure aufbewahrt, schiessen nun grosse Krystalle an der Oberfläche des Syrups an und endlich krystallisirt die ganze Masse. Bei Betrachtung dieser Krystalle, die ich von 2—4 Millim. Durchmesser erhielt, mit dem blossen Auge und der kleineren mit der Lupe, erscheinen sie als dem geradrhombischen Systeme angehörig. Der Habitus der Krystalle vorherrschend prismatisch. Eine ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel den basischen Endflächen oP. Die Krystalle erscheinen zuerst in der einfachen Combination der Flächen ∞P.P.oP. Die Endfläche oP schwindet später und dann hat man ein durch eine einzige Pyramide zugespitztes Prisma vor sich. Die Winkel der Fläche oP sind wahrscheinlich 120 und 60°, wenigstens können sie nicht viel davon abweichen. Denkt man sich die Brachydiagonale darin gezogen, so zerlegt diese den Rhombus in zwei gleichseitige Dreiecke, eine Figur, die man mit blossem Auge wohl ziemlich richtig erkennt.

Schneller wurde der Syrup auf folgende Weise zum Krystallisiren gebracht. Man erwärmt ein vollkommen entwässertes Gemisch von circa 8 Th. Aether und 1 Th. Alkohol. In $^1/_2$ Liter dieses Gemisches, das man erwärmt hat, giesst man tropfenweise so viel von dem Syrupe, als dasselbe unter Schütteln vollständig löst, und fügt darauf noch einige Tropfen hinzu. Man lässt diese Mischung 8—12 Stunden stehen, worauf die geringe Menge Salz entwässert ist und in festen Krystallen sich ausgeschieden hat. Nun giesst man Quantitäten von 5—10 Grm. Syrup dazu und schüttelt öfters. Nach 3—4 Stunden sind diese Mengen fest geworden und ich konnte nun damit nach und nach 30—40 Grm. Salz leicht in Krystallkörner verwandeln. Diese sind:

A. Kieselflusssaurer Harnstoff, $Si_2Fl_6 + \left.\begin{matrix}3HFl\\3C_2H_4N_2O_2\end{matrix}\right\}$. Vollkommen farblose, durchsichtige, oder nach dem Trocknen ganz weisse Krystalle. Zerfliesslich. Schmecken wie eine concentrirte Säure. Auf dem Platinbleche erhitzt, vollkommen flüchtig. In einem beiderseits zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt, gaben sie ein ganz weisses Sublimat,

das sich in weisse lederartige Membranen zusammentreibe lässt und Fluorammoniumfluorkiesel, Kieselsäure, unt Umständen (bei schwächerem Erhitzen) auch Cyanursäu enthält. Das syrupförmige flüssige Salz zersetzt sich i Luftbade schon bei 80—90°, es entweichen Fluorkiesel u Kohlensäure, und es bleibt eine weisse Salzmasse, d ohne Zweifel eine ähnliche Zusammensetzung hat wie d vorher erwähnten Zersetzungsprodukte. In dem Salze d der Harnstoff unverändert enthalten, so dass diejenig Säuren, welche mit demselben schwer lösliche Salze geb (Salpetersäure), den Harnstoff aus der Lösung des Sal ausfällen. Analysen:

Stickstoffbestimmung I. 0,5 Salz mit Natronkalk geglü gaben 1,675 Platinsalmiak = 2 p. C. Stickstoff.

II. 0,291 Salz gaben 0,948 Platins miak = 20,46 p. C. Stickstoff.

Elementaranalyse. Die beiden folgenden Elementaran lysen waren die ersten, die ich von allen den hier b schriebenen Verbindungen machte. Ich verbrannte v suchsweise das Salz mit chromsaurem Blei, um zu seh ob das Fluor als Fluorblei zurückbleiben würde. Sel bei sehr schwachem Glühen gingen aber Fluorwasserst Fluorkiesel und bei der einen Analyse selbst etwas Flu chrom in das Chlorcalciumrohr, die ersteren auch in d Kaliapparat mit über. Man erhält folglich zu viel Was das stark sauer ist, und zu viel Kohlenstoff. Da die E mentaranalyse hier lediglich nachzuweisen hatte, ob d Verbindung ausser Harnstoff noch eine Aethylverbindu enthielt oder nicht, die Harnstoffmenge sich aber aus d Stickstoffe allein berechnen lässt, so brauchte ich die E mentaranalyse trotz dieser Fehler nicht zu wiederholen.

Fluorkieselbestimmung. In diesen Salzen lässt sich d Fluorkiesel, gesondert von der Kieselflusssäure, wie i gefunden habe, sehr leicht bestimmen. Man wägt Glas, das circa 10 Grm. concentrirte englische Schwe säure enthält, sammt einem zweimal durchbohrten Ko nebst zwei Glasröhrchen. Das erstere dieser Glasröhrch geht durch die eine Durchbohrung des Korkes bis auf d

den des Glases, das zweite bis unten an den Kork; ses letztere dient als Abzugsrohr für den Fluorkiesel. n wirft man circa 2 Decigrm. Salz in ganzen Krystallen die Schwefelsäure, setzt den Kork auf und steckt das stere Rohr in einen engen Kautschukschlauch, durch den llkommen getrocknete Luft mittelst eines Gasometers und rockenapparates hindurch getrieben wird. Die Luft muss e Schwefelsäure in Blasen aufwerfen. Nach einer Viertelnde ist aller Fluorkiesel ausgetrieben. Die bei dieser rt von Zersetzung der Kieselflusssäure frei gewordene lusssäure wird so vollkommen von der Schwefelsäure, die cht erwärmt werden darf, zurückgehalten, dass wenn an den Apparat wiederholt nach Zwischenräumen von 0 Minuten wägt, nur Verluste von halben Milligrm. sich eigen. Man beendigt das Durchleiten von Luft, wenn die chwefelsäure ganz frei von sehr feinen Gasperlen und anz vollkommen durchsichtig ist und aus dem Abgsrohre keine Nebel mehr austreten. Ich habe auf diem Wege ganz übereinstimmende Resultate erhalten. lt man einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab vor s Abzugsrohr, so bemerkt man allerdings an dem neu rscheinenden Nebel, dass nun Fluorwasserstoff zu entweichen anfängt aber dieses geht äusserst träge von tten. Wirft man fein geriebenes Wasserglas in die chwefelsäure und erwärmt, so erscheint von Neuem Fluorsel, die Gegenwart von Fluorwasserstoff im Rückstande weisend.

Bestimmung der Kieselflusssäure. Das Salz wird in Wasser elöst, die Lösung mit Essigsäure etwas angesäuert. Man sst eine Zeit stehen, damit das Salz sich zersetzt. Dann gt man essigsauren Baryt dazu und etwas Alkohol, um s Kieselfluorbarium unlöslich zu machen. Man filtrirt, chdem die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden. Das Filat vom Kieselfluorbarium hinterlässt eingedunstet, keine ieselsäure weiter. Die Resultate der auf solche Weise ausgeführten Analysen waren:

I. I. 0,189 Salz in concentrirter Schwefelsäure verlieren 074 oder 39,1 p. C. *Fluorkiesel.*

II. 0,5 Salz gaben 0,531 Kieselfluorbarium = 10,62 Si und 43,4 p. C. Fl.

III. 0,5 Salz gaben 0,537 Kieselfluorbarium = 10,74 Si und 43,9 p. C. Fl.

IV. 0,5 Salz gaben in der Elementaranalyse mit ch saurem Blei 0,2145 Kohlensäure und 0,192 p. C. Wass 11,7 p. C. C und 4,2 p. C. H.

V. 0,5 Salz gaben 0,200 Kohlensäure und 0,202 W oder 10,91 p. C. C und 4,48 p. C. H.

Diese Zahlen zusammengestellt geben:

Si	10,6	10,7	2 =	42	10,6	$SiFl_3$ = 39,1 p. C. gef
Fl	43,9	43,4	9 =	171	43,9	$SiFl_3$ = 39,3 p. C. bere
C	11,7	10,9	6 =	36	9,1	
H	4,2	4,4	15 =	15	3,8	
N	20,5	21,1	6 =	84	21,2	
O	—	—	6 =	48	12,1	
				396	100,0	

B. Fügt man zu dem mit Fluorkiesel gesättigte kohol, der etwa mit dem zehnfachen Volum abso Alkohols verdünnt worden, so lange eine bei Siedhitz sättigte Lösung von Harnstoff in absolutem Alkohol kleine Oeltropfen sich ausscheiden und stellt das G zum Klären hin, so sammelt sich am Boden ein l Syrup, der binnen 12 Stunden zu einer ganz weissen masse (B.) erstarrt. Diese ist ein Gemenge von dem gen Salze A. und dem folgenden C. Diese Substanz u scheidet sich vom vorigen Salze durch ihre Unlöslic in kaltem absoluten Alkohol; von dem folgenden dad dass sie beim Kochen mit neuen Mengen absoluten hols erst flüssig wird, bevor sie sich löst. Sie giebt Natronkalk verbrannt, Ammoniakmengen, deren Stick gehalt zwischen 21 und 29 p. C. liegt. Löst man sie Kochen mit absolutem Alkohol, so behält dieser beir kalten das vorige Salz A. in Lösung, während das folg Salz C. auskrystallisirt. Dasselbe Gemenge von bei Salzen erhält man, wenn man gepulverten trocknen l stoff mit wenig absolutem Alkohol überschichtet, u dieses Gemenge Fluorkieselgas leitet, bis der Harnst einem klaren Syrup zerflossen ist.

Behandelt man den Fluorkieselalkohol mit einem U schusse von Harnstoff, so bildet sich

C. der halb kieselflusssaure Harnstoff, $Si_2Fl_6 + \left.\begin{matrix} H_3Fl_3 \\ 6(C_2H_4N_2O_2) \end{matrix}\right\}$.

asselbe Salz erhält man durch Auflösen des nach B. erltenen Salzgemenges in absolutem kochenden Alkohol nd Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes. Dieses alz löst sich beim Kochen mit grösseren Mengen absoten Alkohols zwar auf, doch geschieht dieses nur sehr ngsam. Die Erscheinung macht den Eindruck, als sei eses Salz an und für sich unlöslich, bis es in das einch saure Salz A. und freien Harnstoff zersetzt wird. Ist e Lösung einmal hergestellt, so bleibt das Salz oft noch hr lange nach völligem Erkalten des Alkohols in Lösung, ıdlich, vielleicht durch Wiedervereinigung der Bestandeile, krystallisirt es, und zwar fast ganz vollständig, wieer aus. 50 C. C. der Mutterlauge von 15° hinterliessen 01 Grm. Rückstand. Demnach fordert das Salz circa 00 Th. Alkohol zur Lösung. Das Salz schmeckt sauer.

Bei der Bereitung dieses Salzes, wobei ganz vollommen bei 80—90° ausgetrockneter Harnstoff angewandt rden war, verschwindet der stechende Geruch des Fluorsels vollständig; in dem Momente, wo der Harnstoff überhüssig wird, hat die Flüssigkeit den Geruch wie reiner bsoluter Alkohol. Hat man bei der Bereitung eine bei ledehitze fast gesättigte Lösung zu dem mit absolutem lkohol etwas verdünnten Fluorkieselalkohol gefügt, so leibt die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen, von ieselgallerte ganz freien Salze ganz klar, so leicht beeglich wie Alkohol, wiewohl sie die der Bildung der im lze enthaltenen Kieselflusssäure aus Fluorkiesel entprechende Menge Kieselsäure in Lösung neben freiem arnstoff enthält. Fügt man zu dem concentrirten Fluorieselalkohol einen sehr grossen Ueberschuss von Harnoff, etwa die doppelte bis dreifache Menge, als zur Aus-ung aller Kieselflusssäure erforderlich ist, so erstarrt r Alkohol darüber zu dicker, ganz klarer Kieselgallerte, welcher später der überschüssige Harnstoff auskrysllisirt.

Das Salz verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem latinbleche *ganz vollständig. Legt* man es in das zuge-

schmolzene Ende eines 3—5 Fuss langen Glasrohres erhitzt es vorsichtig, so erhebt sich ein schneewei Dampf von Fluorkieselfluorammonium, der sich mit henden Kohlen weiter treiben und zu weissen Membr vereinigen lässt. Dabei riecht man an dem offenen I Blausäure sehr deutlich. Es bleibt eine poröse grauw Masse (Cyanursäure), die bei stärkerem Erhitzen gl falls vollständig sich verflüchtigt, und wenn sie d glühende Stellen des Rohres streicht, citronengelbe Z oder Flecken bildet, die beim Erkalten indessen wi fast weiss werden.

Analysen dieses Salzes:

I. 0,234 Salz mit concentrirter Schwefelsäure beha gaben 0,064 Verlust = 27,3 p. C. Fluorkiesel; im R stand ist mittelst Wasserglas Fluorwasserstoff nachwei

II. 1,048 Salz mit essigsaurem Baryt behandelt g 0,782 Kieselfluorbarium = 38,1 p. C. Kieselflusssäure.

III. 0,303 Salz gaben mit Natronkalk geglüht 1,39 tinsalmiak = 28,80 N.

IV. 0,160 Salz gaben mit Natronkalk geglüht Platinsalmiak = 29,0 N.

V. 0,269 Salz gaben in der Elementaranalyse Kupferoxyd im Luftstrome verbrannt 0,126 Kohlens und 0,116 p. C. Wasser = 12,7 p. C. C und 4,7 p. C.

Diese Resultate zusammengestellt geben:

$SiFl_3$	27,3	38,1	2 = 156	27,3	36,4
HFl			3 = 60		
C	12,7		12 = 72	12,5	
H	4,7		24 = 24		
N	28,8	29,0	12 = 168	29,1	
O	—		12 = 96		
			576		

II. Versuche mit Anilin.

Löst man etwa 5 Grm. Fluorkieselalkohol in 100 Grm. wasserfreien Alkohols oder wasserfreien Ae und andererseits etwas mehr als das gleiche Volum A in eben so viel derselben Flüssigkeiten, so fällt Mischen sofort kieselflusssaures Anilin nieder und es b *kieselsaures* Aethyloxyd in Lösung.

Das *kieselflusssaure Anilin*, $Si_2Fl_9\begin{cases}H_3\\3C_{12}H_7N,\end{cases}$ fällt als weisser feiner Niederschlag, der unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint. Nass ist er für das blosse Auge amorph, trocken erscheint er blendend weiss, atlasglänzend, luftbeständig. In wasserfreiem Aether und wasserfreiem Alkohol ganz unlöslich, leicht löslich in Wasser zu einer ganz vollkommen klaren Elüssigkeit, die beim Filtriren keine Kieselgallerte zurücklässt. (Das Fluorsiliciumanilin von Laurent und Delbos löst sich in Wasser mit Ausscheidung von Kieselsäure). Die Lösung wird durch neutralen essigsauren Baryt in wässriger Lösung Anfangs gar nicht gefällt, auf Zusatz von Alkohol erscheint ein Niederschlag; die Fällung ist auch bei Zusatz von freier Essigsäure und Alkohol nur partiell, und man kann daher den Gehalt an Kieselflusssäure auf diese Weise nicht bestimmen. Ueberdies scheint der Niederschlag unter anderen Umständen nicht blos Kieselfluorbarium zu sein, sondern noch ausserdem Baryt zu enthalten. Das Salz sublimirt und erleidet dabei eine wesentliche Umsetzung, denn das Sublimat hinterlässt beim Lösen in Wasser Kieselgallerte.

Analysen von diesem Salze, nachdem es über Chlorcalcium vollkommen ausgetrocknet war:

I. 0,195 Salz gaben in dem Apparate mit Schwefelsäure 0,061 Verlust = 31,3 p. C. Fluorkiesel.

II. 0,3095 gaben in der Elementaranalyse 0,5005 Kohlensäure = 44,0 Kohlenstoff und 0,142 sehr saures Wasser = 5,1 p. C. Wasserstoff.

Si_2Fl_6	31,3	1 = 156	31,5
Fl	—	3 = 57	—
C	44,1	36 = 216	43,6
H	5;1	24 = 24	4,8
N	—	3 = 42	—
		495	

Kohlenstoff und namentlich Wasserstoff sind hier wieder etwas zu hoch erhalten, was daher kommt, dass eine geringe Menge Fluorkiesel mit in die Apparate überging. Der Gehalt an Fluorkiesel stimmt aber sehr gut.

Eine Probe des sublimirten Salzes gab von 0,126 Salz, als sie in Schwefelsäure geworfen wurde, 0,048 Ver-

lust an Fluorkiesel = 38,0 p. C. Diese Menge liegt weit genug von der ersteren, um den Schluss zu rechtfertigen, dass das sublimirte Salz eine andere Verbindung ist als die ursprüngliche, aus der es entstand.

Das Verhalten des Anilins zu dem Fluorkieselalkohol giebt besonders Aufschluss über die Natur dieser Flüssigkeit. Bei einer quantitativen Bestimmung fällte ich eine Quantität Fluorkieselalkohol mit einem Ueberschusse von Anilin aus. Nach dem Eindunsten der Mutterlauge und des beim Auswaschen ablaufenden Aethers bis zur Trockne, Sammeln und Glühen der hinterlassenen Kieselsäure erhielt ich 0,310 Kieselsäure.

3,453 Grm. kieselflusssaures Anilin entsprechen 0,627 Kieselsäure.

Hat man also die Lösung von Fluorkieselalkohol in wasserfreiem Alkohol oder Aether mit einer Lösung von Anilin in derselben Flüssigkeit ausgefällt, so ist doppelt so viel Silicium in dem Anilinsalze als in der Mutterlauge enthalten. Da nun ferner die Kieselsäure in der alkoholischen wie ätherischen Mutterlauge neben freiem Anilin gelöst bleibt und ein Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und Erhitzen bis zum Kochen hinreicht, um die Flüssigkeit zum Erstarren durch Kieselsäure, zu bringen, so ist bewiesen,

1) dass die Kieselflusssäure in dem Fluorkieselalkohol präexistirt,

2) dass die Kieselsäure, entsprechend der Zersetzung $3SiFl_3 + 3HO = Si_2H_3Fl_9 + SiO_3$ entstand und

3) als kieselsaures Aethyloxyd in der Flüssigkeit enthalten ist.

Der Versuch mit Anilin beweist darum mehr als der mit Harnstoff, weil auch ein Fluorkieselanilin existirt. Wäre der Fluorkieselalkohol blos eine Lösung von $SiFl_3$ in Alkohol, so würde sich das Fluorkieselanilin von Laurent und Delbos bilden, während hier ein in seinen Eigenschaften davon verschiedenes kieselflusssaures Anilin entsteht.

Giesst man die ätherische Lösung vom kieselsauren Aethyloxyde, nachdem das kieselflusssaure Anilin abfiltrirt

ist, auf Wasser, so bleibt an der Grenze, wo Aether und Wasser sich scheiden, nach dem Verdunsten des Aethers eine Schicht Kieselgallerte liegen.

Die Frage, wie ist der mit Fluorkiesel vollständig gesättigte Alkohol zusammengesetzt, lässt sich nun folgendermaassen beantworten.

Alle Erscheinungen, die er darbietet, finden ihre Erklärung, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung von Fluorkiesel auf Alkohol zwei Aether, nämlich kieselflusssaures Aethyloxyd und kieselsaures Aethyloxyd sich bilden, deren Gemenge eben den Fluorkieselalkohol ausmacht.

$$3SiFl_3 + 6C_4H_6O_2 = Si_2H_3Fl_9\begin{cases}3HO\\3C_4H_5O\end{cases} + SiO_3, 3C_4H_5O.$$

Das erste Glied $Si_2H_3Fl_9\begin{cases}3HO\\3C_4H_5O\end{cases}$ kann übrigens auch als alkoholische Kieselflusssäure angesehen werden. Natürlicher aber erscheint es mir, es als einen sauren Aether, ähnlich der Schwefelweinsäure, zu betrachten. Die 3 At. Aethyloxyd werden darin durch andere wasserfreie Basen vertreten. Hat diese neue Verbindung zu Wasser keine Affinität, so treten die 3 At. Wasser in Form von Alkohol aus. Das erste Harnstoffsalz erscheint dann

$$= Si_2H_3Fl_9\begin{cases}3HO\\3C_4H_3N_2O.\end{cases}$$

Anilin und Fluorkiesalkohol liefern:

$$3C_{12}H_7N + Si_2H_3Fl_9\begin{cases}3HO\\3C_4H_5O\end{cases} + SiO_3, 3C_4H_5O = Si_2H_3Fl_9,$$

$$3C_{12}H_7N + SiO_3, 3C_4H_5O + 3C_4H_6O_2.$$

Ueberschüssiger Harnstoff und Fluorkieselalkohol gaben:

$$6C_2H_4N_2O_2 + Si_2H_3Fl_9\begin{cases}3HO\\3C_4H_5O\end{cases} + SiO_3, 3C_4H_5O = Si_2H_3Fl_9$$

$$\begin{cases}3C_2H_4N_2O_2\\3C_2H_4N_2O_2\end{cases} + SiO_3\ 3C_4H_5O + 3C_4H_6O_2.$$

Der *Kieselsäureäther*, $SiO_3, 3C_4H_5O$, ist, wenn man die Kieselflusssäure durch Harnstoff oder Anilin ausscheidet, stets in einer grossen Menge Alkohol oder Aether gelöst. Dunstet man diese Lösungsmittel ein, so zersetzt sich, indem die angezogene Feuchtigkeit sich mit dem Aether concentrirt, zu einem gewissen Zeitpunkte der Aether in Alkohol und Kieselgallerte; eben so verhält es sich bei

Zusatz von Wasser. Wenig Wasser zersetzt den Aether und Alles erstarrt nun zu Kieselgallerte. Bei einem grossen Ueberschusse von Wasser zersetzt sich der Aether ebenfalls, aber die ausgeschiedene Kieselsäure ist in dem durch Kieselflusssäure sauren Wasser löslich.

Es ist übrigens sehr wohl möglich, dass es nicht gerade der vorstehende Aether, sondern ein anderer, der neben Aethyloxyd noch Wasser enthält, ist, der hier gegebildet wird. Denn man kann die Bildung des Fluorkieselalkohols auch schreiben

$$3SiFl_3 + 6C_4H_6O_2 = Si_2H_3Fl_9 + 3C_4H_5O + SiO_3\begin{cases}3HO\\3C_4H_5O\end{cases}$$

indem man die 3 At. Wasser in das letzte Glied aufnimmt. Ueber die Stelle, welche die 3 At. Wasser einnehmen, kann nur dadurch entschieden werden, dass man den Kieselsäureäther unzersetzt isolirt, was mir bis jetzt nicht gelang. Nachgewiesen habe ich nur, dass *ein kieselsaures Aethyloxyd* hier vorhanden ist. Uebrigens ist das Verhalten des Fluorkieselalkohols ganz analog dem anderer Fluorkieselsalze.

Bekanntlich geben diese, beispielsweise Kieselfluor-Barium oder -Kalium, beim Erhitzen Fluorkiesel ab, worauf Fluorkalium oder Fluorbarium zurückbleiben. Der Fluorkieselalkohol lässt schon bei gewöhnlicher Temperatur Fluorkiesel entweichen, die rückständige Flusssäure wirkt dann zersetzend auf den Kieselsäureäther; ein Verhalten, das in der That Ebelmen schon beobachtet hat. Er giebt an: Fluorwasserstoff in Kieselsäureäther geleitet, bringe ihn unter Fluorkieselentwickelung zum Verschwinden. Somit wird bei oftmaligem Oeffnen der Gefässe nach und nach das Silicium als Fluorkiesel verschwinden und Alkohol zurückbleiben müssen, wie wenn man eine blosse Lösung von Fluorkiesel in Alkohol vor sich hätte.

III. Versuche mit Ammoniak.

Der mit Fluorkiesel gesättigte Alkohol verhält sich zu Ammoniak eigenthümlich. Verdünnt man ihn erst sehr stark mit Wasser und fügt nun Ammoniak dazu, so fällt Kieselsäuregallerte.

Verdünnt man ihn mit absolutem Alkohol und fügt eine schwache Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol mit der Vorsicht dazu, dass die Flüssigkeit stark sauer bleibt, während sich ein gallertförmiger Niederschlag ausscheidet, filtrirt diesen jetzt ab und wäscht ihn mit absolutem Alkohol, so erhält man eine ganz klare Gallerte, die auf dem Filter wie der *Humor vitreus* des Auges aussieht und in gelinder Wärme zu einer kreideweissen Masse eintrocknet. Diese ist

ein *Fluorkieselfluorammonium*, $4SiFl_3 + 5NH_4Fl$. Auf dem Platinbleche erhitzt, vollkommen flüchtig. Sublimirt mit Verlust von Ammoniak und geht in $4SiFl_3 + 4NH_4Fl$ über.

I. 0,215 Grm. dieser nicht sublimirten Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 0,523 Platinsalmiak = 15,20 N.

II. 0,2357 Grm. bei der Elementaranalyse 0,0 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

III. 0,292 Grm. Substanz in dem Apparate mit Schwefelsäure 0,178 Verlust an Fluorkiesel.

IV. 0,47 Grm. eben so behandelt 0,292 Verlust an Fluorkiesel.

Nach dem Sättigen der Schwefelsäure mit Ammoniak, Eindunsten zur Trockne und dem Wiederlösen in Wasser findet man bei III. und IV. keine Kieselsäure. Es ist also Fluor überwiegend gegen Kiesel vorhanden.

$SiFl_3$	61,0	62,0	4 = 312	62,7
H	3,9	—	20 = 20	4,0
N	15,20	—	5 = 70	14,0
Fl	—	—	5 = 95	—
			497	

Diese Zahlen führen annäherungsweise zu der Formel

$$4SiFl_3 + 5NH_4Fl,$$

vielleicht war es ursprünglich entsprechend dem normal kieselflusssauren Harnstoff zusammengesetzt

$$2SiFl_3 + \begin{matrix} 3HFl \\ 3NH_3 \end{matrix}$$

und hat nachher beim Waschen mit Alkohol einen Theil Fluorammonium verloren.

Die alkoholische saure Mutterlauge, aus der das erste Fluorkieselfluorammonium gefällt ist, mit Ammoniak weiter ausgefällt, giebt *einen gallertartigen* Niederschlag, der im

feuchten Zustande nach anhaltendem Waschen mit Wasser auf Zusatz von Kali stark Ammoniak entwickelt und beim Trocknen in der Wärme Ammoniak verliert. Er enthielt noch etwas Fluorkiesel, und entwickelt dieses beim Erhitzen auf dem Platinbleche, wobei eine weisse Masse hinterbleibt.

IV. Einige Zersetzungsprodukte der vorigen Verbindungen.

Wenn man die Harnstoffsalze der Kieselflusssäure vorsichtig erhitzt, so erhebt sich zuerst ein leicht flüchtiges Sublimat von Fluorkieselfluorammonium und es hinterbleibt eine weisse, etwas graue poröse Masse, die erst bei stärkerem Erhitzen sich verflüchtigt. Löst man diesen Rückstand, nachdem das erste flüchtigere Sublimat abgetrieben ist, in kochendem Wasser, so scheiden sich nach dem Erkalten Nadeln aus. Diese sind, wie die ursprüngliche Masse, in Wasser sehr schwer löslich, ihre Lösung giebt mit Kupfersalzen in ammoniakalischer Lösung den krystallinischen violetten Niederschlag, der die Cyanursäure charakterisirt, und mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen, selbst in kochendem Ammoniak fast unlöslichen Niederschlag, der sich im Lichte nicht schwärzt. Die Analyse dieser krystallisirten Cyanursäure gab von

0,157 Grm. Substanz **0,034** Wasser und **0,162** Kohlensäure = **2,4** p. C. Wasserstoff und **28,2** Kohlenstoff.

C	28,2	6 = 36	27,91
N	—	3 = 42	—
H	2,4	3 = 3	2,32
O	—	6 = 48	—
		129	

I. **0,222** Silbersalz bei **80—90°** getrocknet gaben **0,0787** Kohlensäure und **0,128** Silber als Rückstand nach der Verbrennung im Röhrchen.

II. **0,343** etwas länger bei derselben Temperatur getrocknet gaben **0,926** Platinsalmiak.

C	9,66	6 = 36	9,55
N	16,9	5 = 70	18,57
H	—	7 = 7	1 86
Ag	57,6	2 = 216	57,29
O	—	6 = 48	12,73
		100,00	100,00

Dieses ist also offenbar das cyanursaure Silberoxydammoniak, das Wöhler endeckt und analysirt hat, nur hat das zur Stickstoffbestimmung verwandte etwas Ammoniak verloren.

Es ist weiter oben schon erwähnt, dass der Fluorkieselalkohol beim Destilliren zuerst einen Strom von Fluorkiesel entweichen lässt, und dass dann schliesslich der Siedepunkt bei $79^3/_4{}^0$ constant wird. Ebenso verhält er sich, wenn man ihn mit Salzen, z. B. Quecksilberchlorid, oder mit Aetzkalk destillirt.

Ich habe von diesem Produkte Elementaranalysen gemacht. Diese gaben:

I. 0,2525 Grm. Substanz 0,403 Kohlensäure und 0,252 Wasser,

II. 0,202 Grm. Substanz 0,328 Kohlensäure und 0,206 Wasser oder

Kohlenstoff	43,5	44,28
Wasserstoff	11,1	11,33

Nach dem Mischen mit Wasser, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit essigsaurem Baryt fällt ein Niederschlag, der nicht den Barytgehalt von Kieselfluorbarium hat, das Filtrat davon liefert beim Eindunsten Kieselsäure. Ich habe nicht die Mittel gefunden, in diesem Niederschlage das Fluor und das Silicium mit Sicherheit zu bestimmen.

Nach wiederholtem Destilliren mit Aetzkalk hatte diese Flüssigkeit alle Eigenschaften von reinem Alkohol.

Der Fluorkieselalkohol verdient als Reagens mehr Beachtung, als ihm bisher zu Theil wurde. Ich habe sein Verhalten gegen einige Alkaloide geprüft. Die folgenden Angaben sollen nur seine Anwendbarkeit darthun, das Verhalten der Alkaloide aber ist noch besonders zu bestimmen. Mir standen nur Milligramme von einigen zu Gebote die ich in Alkohol löste und mit dem weingeistigen Fluorkiesel im Ueberschusse versetzte.

Chinin gab damit einen Niederschlag.

Cinchonin keinen.

Morphin, auch essigsaures, einen krystallinischen Niederschlag.

Narkotin keinen Niederschlag.

Demnach scheint es die Mühe zu lohnen, dieses Verhalten genauer zu prüfen. Selbst zur Darstellung von Alkaloiden, wo diese unlösliche Salze geben, würde der weingeistige Fluorkiesel sich eignen, da er mit sehr geringen Kosten herzustellen ist. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt von dem kieselflusssauren Morphin Fluorkieselammonium (?) ab.

Salicin färbte sich damit nach längerer Zeit schön carmoisinroth.

Was ich in Vorstehendem mitgetheilt habe, sind Versuche, welche lediglich angestellt wurden, um zu ermitteln, ob der mit Fluorkiesel gesättigte Alkohol eine blosse Lösung von Fluorkiesel in Alkohol sei oder nicht. Mit Gewissheit geht aus den Versuchen hervor, dass der Alkohol nicht indifferent wie ein blosses Lösungsmittel gegen Fluorkiesel bleibt, er giebt Wasser zur Bildung von Kieselflusssäure ab und dabei entsteht ein Aether der Kieselsäure.

Ich habe hierbei Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass bei Behandlung von neutralen Ammoniaksalzen, z. B. von oxalsaurem Ammoniak, dann von Lösungen von Metalloxyden in Ammoniak mit Fluorkieselalkohol, so wie der von Chlorkupfer in Ammoniak, noch einige Verbindungen entstehen, die eine Untersuchung zu verdienen scheinen. Ich werde diese Körper weiter verfolgen, und falls sich etwas Bemerkenswerthes dabei ergiebt, später darüber berichten.

III.

Ueber die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Tantalsäure haltigen Mineralien.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Berl. Akad.)

Die Tantalsäure ist bis jetzt nur in den *Tantaliten* von Finnland und von Frankreich, so wie in dem Yttertantal von Ytterby in Schweden gefunden worden.

In Finnland finden sich die Tantalite an mehreren Orten, besonders aber zu Skogböle im Kirchspiel Kimito und zu Härkäsaari im Kirchspiel Tammela.

Die *Tantalite von Kimito* sind die, welche zuerst bekannt wurden, und in ihnen entdeckte Ekeberg das Tantalmetall. Sie sind später genauer besonders von Berzelius untersucht worden. Im Allgemeinen haben sie ein geringeres specifisches Gewicht als andere Tantalite; dasselbe schwankt nur zwischen **7,006** bis **7,119**; sie enthalten aber eine sehr bedeutende Menge von Zinnoxyd, die bei zwei Analysen **9,67** und **9,14** p. C. betrug. Nur durch Schmelzen der erhaltenen Tantalsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und von Schwefel, nicht durch blosses Digeriren mit Schwefelammonium kann das Zinnoxyd von der Tantalsäure getrennt werden. Sie bestehen aus tantalsaurem und zinnsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul.

Die *Tantalite zu Tammela* enthalten nur unbedeutende Mengen von Zinnoxyd. Sie haben bei den verschiedenen Analysen eine sehr ähnliche Zusammensetzung gezeigt, können aber von sehr verschiedener Dichtigkeit sein, die im Allgemeinen grösser ist, als die der Tantalite von Kimito; sie schwankt zwischen **7,311** bis **7,943**. Sie bestehen fast nur aus tantalsaurem Eisenoxydul, mit unbedeutenden Spuren von Zinnoxyd und von Manganoxydul.

Nordenskjöld d. j. trennt diese beiden Arten von Tan-

talit, und nennt den viel Zinnoxyd enthaltenden Tantalit von Kimito Ixiolit, während er den Namen Tantalit für das Mineral von Tammela beibehält, das eine einfachere Zusammensetzung zeigt.

Nach Nordenskjöld kommt bei Kimito indessen ausser Ixiolit, noch reiner Tantalit von hohem specifischen Gewicht (7,85) und von einer ganz ähnlichen Zusammensetzung wie der von Tammela vor.

In *Frankreich* findet sich *Tantalit zu Chanteloube bei Limoges;* er ist von Damour entdeckt und untersucht worden. Er hat ein hohes specifisches Gewicht (7,64 bis 7,651) und eine ähnliche Zusammensetzung wie der Tantalit von Tammela. In einigen Tantaliten dieser Gegend, namentlich in solchen, die mehr zersetzt zu sein scheinen, scheint nach Jenzsch und Chandler auch Zirkonerde vorzukommen, und zum Theil die Tantalsäure zu ersetzen.

Aus dem Resultate der Analysen wird es schwer eine rationelle Formel für die Zusammensetzung des Tantalits zu entwickeln. Es musste zuerst die Frage beantwortet werden, ob der ganze Eisengehalt in den Tantaliten als Oxydul anzunehmen ist. Es ergab sich durch Versuche, dass nur eine sehr geringe Menge als Oxyd im Minerale enthalten ist. Aber wenn man auch in den Kimito-Tantaliten annimmt, dass das Zinnoxyd die Tantalsäure ersetzen könne, mit welcher dasselbe dieselbe atomistische Zusammensetzung theilt, so steht der Sauerstoffgehalt der beiden Säuren zu dem der Basen in einem ungewöhnlichen Verhältnisse. In dem Kimito-Tantalit ist dasselbe wie 5,2 bis 5,14 : 1 und in dem Tammela-Tantalit wie 4,7 : 1. In den untersuchten Tantaliten von Frankreich, wenn wir in ihnen die Zirkonerde als die Tantalsäure und das Zinnoxyd vertretend betrachten, was in der That durch neuere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht wird, welche in der Zirkonerde 2 Atome Sauerstoff gegen 1 Atom Zirkonium anzunehmen erlauben, ist der Sauerstoff der Säuren 4,9; 5,07; 5,6 und 4,44mal so gross als der des Eisenoxyduls und des Manganoxyduls.

Bei der Untersuchung der tantalsauren Salze hat der Verfasser bei den Verbindungen der Tantalsäure mit dem

Kali und Natron Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung erhalten, wie sie bei den Verbindungen der Tantalsäure mit dem Eisenoxydul in den Tantaliten vorkommen, aber zugleich darauf aufmerksam gemacht, dass sie keine bestimmten Verbindungen wären. Er erhielt sie aus den neutralen Salzen durch Zersetzung derselben durch Wasser, durch kohlensaures Ammoniak und durch andere Einflüsse.

Auf ähnliche Weise kann aber aus reinem tantalsauren Eisenoxydul von Tammela Eisenoxydul durch den lange dauernden Einfluss von Wasser, das Kohlensäure enthält, ausgewaschen sein, während dasselbe auf die Tantalsäure keine lösende Kraft ausüben konnte. Es musste sich dadurch eine Verbindung mit mehr oder weniger Ueberschuss von Tantalsäure bilden.

Man wird vielleicht diese Ansicht für eine zu willkürliche halten; der Verf. glaubt indessen dieselbe durch die vielfältigen Untersuchungen der Columbite bestätigen zu können, auf welche er später zurückkommen wird. Durch die Analyse einer grossen Menge von Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika war es ihm nicht geglückt eine wahrscheinliche Formel für die Zusammensetzung derselben aufzustellen, denn gerade wie die Tantalite von Finnland enthalten auch sie einen Ueberschuss von Säure. Endlich aber erhielt der Verf. durch die Herren Forchhammer in Kopenhagen und Krantz in Bonn Columbite aus Grönland, die durch ihr äusseres Ansehen auf eine grosse Reinheit und auf eine durch äussere Einflüsse noch nicht veränderte Beschaffenheit schliessen liessen. Sie zeigten auch eine andere Zusammensetzung; die metallische Säure war mit einer solchen Menge von Basen verbunden, wie der Verf. sie in anderen neutralen Salzen dieser Säure gefunden hatte.

Die Tantalite von Finnland haben vollkommen das Ansehen wie die gewöhnlichen Columbite von Bodenmais und von Nordamerika. Was von letzteren, die offenbar ihre ursprüngliche Beschaffenheit beibehalten haben, gilt, muss auch bei jenen angenommen werden.

Es kann daher wohl mit ziemlicher Gewissheit angenommen werden, dass die ursprüngliche Zusammensetzung der Tantalite, namentlich der von Tammela eine ähnliche sei, wie der Verf. sie in den künstlich dargestellten neutralen Salzen der Tantalsäure gefunden; der Sauerstoff der Säure ist ein Vierfaches von dem der Basen. Die Zusammensetzung kann daher durch $\dot{Fe} + 2\ddot{Ta}$ ausgedrückt werden. Die Tantalite von Tammela und manche von denen aus Frankreich kommen dieser Zusammensetzung näher als die von Kimito, in welchen die Einmengung der bedeutenden Mengen der zinnsauren Basen wahrscheinlich die weiter fortgeschrittene Zersetzung bewirkt hat.

Was die Zusammensetzung der Yttertantale betrifft, so soll von ihnen in einer späteren Abhandlung gehandelt werden.

IV.

Ueber die arzneilich wirksamen Chinarinden Neu-Granadas.

Von

H. Karsten.

(Aus d. Ber. d. Berl. Akad.)

Aus vielen vergleichenden Analysen der gelben Rinde der *Cinchona lancifolia* Mut., so wie einer grauen *Loxa* Rinde der *C. corymbosa* Karst., welche Herr Karsten an Ort und Stelle selbst angestellt hat, ergiebt sich das bemerkenswerthe Resultat; dass der Gehalt an organischen Basen in der Rinde je nach dem Standorte der Pflanze bedeutenden Veränderungen unterliegt, die höchst wahrscheinlich mehr durch das Klima als durch den Boden veranlasst werden. Die Rinde der *C. lancifolia*, die im Mittel $2^1/_2$ p. C. schwefelsaures Chinin und $1-1^1/_2$ p. C. schwefelsaures Cinchonin giebt, enthält oft gar keine organischen Basen oder nur Cinchonin oder nur Chinin in

geringer Menge, während sie zuweilen auch $4^1/_2$ p. C. schwefelsaures Chinin giebt. Die Rinde der jungen Zweige eines Baumes der *Cinchona lancifolia*, dessen Stammrinde $1^1/_4$ p. C. schwefelsaures Chinin und $^1/_4$ p. C. schwefelsaures Cinchonin gab, enthielt durchaus keine organischen Basen.

Das Chinin scheint für die Pflanze, in deren Rinde es entstand, die Bedeutung eines Absonderungsstoffes zu haben; es wird durch den Vegetationsprocess wie es scheint aufgesogen, wenn der Pflanze der Zufluss von Nahrungsmitteln durch die Wurzel abgeschnitten ist. Die Rinde eines Stammes, die zur Zeit der Fällung desselben $3^1/_2$ p. C. schwefelsaures Chinin gab, hatte nach 6 Monaten nur 3 p. C. dieses organischen Salzes, während welcher Zeit sich die an dem umgehauenen Stamm befindliche Rinde durchaus frisch erhalten hatte.

Ein fortdauernd gleichmässiges Klima mit wechselndem Nebel, Sonnenschein und Regen ist die Bedingung für einen grösseren Gehalt an organischen Basen der Chinarinde, während diejenigen Individuen und Arten, die in einem wechselnden Klima mit intermitirender Vegetation periodisch wachsen, eine an organischen Basen ärmere Rinde hervorbringen.

V.

Ueber die Anwendung des salpetersauren Uranoxydes in der Photographie.

Herr Prof. Magnus theilt der Berliner Akademie über einige Verbesserungen, welche Herr O. Hagen in dieser Beziehung gefunden hat, Folgendes mit:

Herr Niepce de Saint-Victor hat vor Kurzem einige neue in wissenschaftlicher und photographischer Hinsicht interessante Thatsachen veröffentlicht*), und unter diesen eine Methode, positive Bilder von einem negativen zu erzeugen: Bestreicht man nämlich ein Stück Papier mit

*) *Compt. rend. de l'Acad. de Sciences de Paris XLVI*, 452. 489.

einer ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, lässt es trocknen, legt es dann auf ein negatives photographisches Bild und exponirt es dem directen Sonnenlicht während einer viertel Stunde, so erscheint, wenn man dasselbe dann in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt, ein positives Bild, das sehr intensiv und von braunrother Farbe ist. Zur Fixirung genügt Waschen mit destillirtem Wasser. — Herr Niepce empfiehlt diese Methode zur Anwendung in der praktischen Photographie, einmal wegen der Einfachheit des Processes und dann wegen der Unverwüstlichkeit der gewonnenen Bilder.

Herrn Otto Hagen ist es gelungen, die Empfindlichkeit dieses Papieres bedeutend zu steigern, so dass sich auf gewöhnlichem Schreibpapier intensive positive Bilder, statt, wie Herr Niepce angiebt, in einer viertel Stunde, in 30, höchstens 60 Sekunden Expositionszeit und auf Löschpapier sogar in 15 Sekunden erhalten lassen. Man erreicht diese Empfindlichkeit durch Anwendung kleiner Abänderungen des Niepce'schen Verfahrens: Zuerst muss man die Fasern des anzuwendenden Papiers möglichst frei zu machen suchen, also von dem Papierleim trennen. Dies geschieht, indem man das Papier in kochendes Wasser legt und letzteres einige Zeit im Kochen erhält. Das Papier wird dann herausgenommen, zwischen Löschpapier abgetrocknet und noch feucht auf die Uransalzlösung gelegt. Es ist nämlich zweckmässig, dasselbe nicht vollständig vorher zu trocknen, denn sonst legt sich der etwa noch vorhandene Leim wieder an die Faser an und erschwert die Berührung des Salzes mit derselben.

Ferner ist darauf zu achten, dass das angewandte Uransalz keine freie Salpetersäure enthalte; denn je mehr freie Säure es einschliesst, desto unempfindlicher werden die damit getränkten Papiere, und desto mehr roth werden die Bilder. Herr Niepce giebt an, dass man eine Lösung des Uransalzes erhalte, wenn man Uranoxyd in Salpetersäure auflöst. Er hat hierbei vielleicht nicht auf die freie Säure geachtet.

Auch die andern Beimengungen des käufliche

oxydes und des Uransalzes, wie Kupfer und Arsenik, verringern die Empfindlichkeit und schaden dem Ton des Bildes. Man muss diese Metalle also erst durch Schwefelwasserstoff entfernen.

Endlich bekommt man bedeutend intensivere Bilder, wenn man zu der wässrigen Silbersalzlösung etwas Alkohol oder Aether hinzusetzt. Dieser Zusatz ist sehr wichtig, denn man kann die Expositionszeit dadurch bedeutend abkürzen.

Mit Beachtung dieser Bedingungen erhält man Bilder in grauschwarzem Ton, während Herr Niepce sie braunroth erhielt.

Der Grund der Wirkung der angeführten Vorsichtsmaassregeln ergiebt sich wenigstens zum Theil aus der Erklärung des chemischen Processes. Herr Hagen denkt sich diesen ähnlich dem, der bei den alkoholischen Lösungen des salpetersauren Uranoxydes stattfindet*). Stellt man nämlich zwei solche Lösungen, von welchen die eine mit einem schwarzen Schirm verdeckt ist, in die Sonne, so wird nur diejenige, die von den Sonnenstrahlen getroffen wird, schwarzgrün, während die andere ihre hellgelbe Farbe beibehält. Es verwandelt sich das Oxyd des Uransalzes in der ersten Lösung in die niedere Oxydationsstufe. Setzt man nun zu beiden Lösungen salpetersaures Silberoxyd, so wird, wie der Versuch zeigte, nur in der oxydulhaltigen Silber reducirt.

Lässt man eine Lösung des Uransalzes in Alkohol, die durch das Licht schwarzgrün gefärbt ist, im Dunkeln und an der Luft stehen, so nimmt sie wieder die gelbe Farbe an, indem das Oxydul durch den Sauerstoff der Luft in Oxyd übergeht.

Bei dem Niepce'schen Verfah[illegible]tritt, nach der Ansicht des Herrn Hagen, die [illegible] die Stelle des Alkohols, indem sie es ist, die u[illegible]es Lichtes das Oxyd des Uransalzes in [illegible] Desshalb nimmt auch das dem Licht [illegible]ne Farbe

*) Ebelmen in Ann[illegible] P. 189. Liebig und W[illegible]

an, welche derjenigen ganz ähnlich ist, die man erhält, wenn man von dem oxydulhaltigen Alkohol auf weisses Papier tröpfelt.

Dass ferner die Papierfaser und nicht andere Bestandtheile, wie z. B. der Papierleim das wirkende Agens ist, geht daraus hervor, dass auf chemisch reinem schwedischen Filtrirpapier sehr intensive Bilder entstehen.

Nach dieser Erklärung des chemischen Vorganges lässt sich leicht der schädliche Einfluss der freien Salpetersäure erklären. Legt man nämlich das Uranpapier nach der Exposition auf die Silbersalzlösung, so wird das Silber dadurch reducirt, dass das Uranoxydul wieder in Oxyd übergeht. Ist nun ein Oxydationsmittel, wie freie Salpetersäure gegenwärtig, so liefert dieses den Sauerstoff, den sonst das Silberoxyd hergeben würde.

Da das Licht auf eine Lösung von Uransalz in Alkohol verändernd wirkt, so lag es nahe bei dem Niepce'schen Verfahren auch Alkohol in Anwendung zu bringen. Befeuchtet man das Uranpapier mit Alkohol, legt es auf das negative Bild und exponirt es der Sonne, so erscheint, auch nach der Behandlung mit Silbersalz, kein Bild.

Exponirt man aber gewöhnliches Uranpapier und legt es nach der Exposition in eine Silberlösung, die etwas Alkohol enthält, so erscheint das Bild, wie erwähnt, intensiver als ohne diesen Zusatz. Vielleicht wirkt hier der Alkohol ähnlich auf das Uranoxyd, wie in dem gewöhnlichen photographischen Verfahren die Pyrogallussäure auf das dem Licht ausgesetzte Jodsilber.

Das Niepce'sche Verfahren möchte, mit den erwähnten Abänderungen, wohl jetzt schon geeignet sein in die praktische Photographie aufgenommen zu werden. Die einzelnen Processe sind so einfach und folgen so schnell auf einander, dass man bequem gegen 60 Copieen in einer Stunde bei Sonnenlicht machen kann.

Herr Hagen hat sich bis jetzt vergebens bemüht, Collodium durch den Zusatz von Uransalz empfindlich zu machen. Dagegen hat er direct negative Bilder auf Uranpapier dargestellt. Die Empfindlichkeit desselben steht indess der des Jodsilbers um vieles nach. — Lässt man

Uranpapier, das der Sonne exponirt war und eine grüngraue Farbe angenommen hat, einige Tage im Dunkeln liegen, so wird es, wie Niepce bemerkt hat, wieder gelb. Es nimmt nämlich dabei das Oxydul Sauerstoff aus der Luft wieder auf. Man kann desshalb dies Papier sehr lange Zeit vor seiner Anwendung darstellen. Dies und die Eigenschaft, dass man die Behandlung mit dem Silbersalz erst 6—12 Stunden nach der Exposition vorzunehmen braucht, ohne viel an Intensität des Bildes zu verlieren, sind Vorzüge, die besonders dem Reisenden willkommen sein werden.

VI.
Notizen.

1) *Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige Salze.*

In Anschluss an seine frühern Versuche (s. dies. Journ. LXXI, 283) theilt H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 116) Nachstehendes mit:

Chromsäure und zweifach chromsaures Kali liefern Phosphoroxychlorid und Chromylchlorid, $C_2O_4Cl_2$, und letzteres wirkt auf überschüssiges Phosphorsuperchlorid ein und erzeugt Chromchlorid.

Trocknes Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Ferrocyan-Kalium werden nicht angegriffen.

Während bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorsuperchlorid auf chlorsaures Kali nicht oder nur wenig einwirkt, entwickelt sich bei höherer Temperatur ein dunkelgelbes Gas, welches, ohne zu explodiren, erhitzt werden kann und, in verdünnte Kalilösung geleitet, [illegible]lium, chlorsaures und unterchlorigsaures Kali[illegible]

Schwefelcyankalium liefert [illegible]phor in schwacher Wärme Schwefelphos[illegible] gasförmiges Chlorcyan, Chlorkali[illegible]hlorür. Mit Vernachlässigung des[illegible]

setzung folgende: KC_2NS_2 und $PCl_5 = C_2NCl, PS_2Cl_3$ und KCl. Bei höherer Temperatur bilden sich grössere Mengen Schwefelchlorür und ausserdem noch Phosphorsuperchlorür und festes Chlorcyan, im Rückstand der Retorte aber bleiben Chlorkalium, Schwefel und die gelben Zersetzungsprodukte des Schwefelcyankaliums. Das Phosphorsuperchlorür, PCl_3, verdankt seine Entstehung wahrscheinlich einem Antheil zeitweilig frei gewordenen Phosphors, und dann liesse sich dies so erklären: $2.PCl_5$ und $6.KC_2NS_2 = 2Cy_3Cl_3, 2.S_2Cl, 2KCl, 4KS_2$ und $2P$, ferner $2P$ und $3PCl_5 = 5PCl_3$, endlich $4KS_2$ und $2PCl_5 = 2PS_2Cl_3, 4KCl$ und $2S$. Die gelben Zersetzungsprodukte des Schwefelcyankaliums mögen vielleicht nur durch die Einwirkung der Wärme entstanden sein.

---

2) *Vivianit im Thierkörper.*

Die blaue Färbung an den Verbandstücken eiternder Wunden, welche Schlossberger Vivianitbildung zuschreibt, hat H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 108) genauer untersucht. Er erhielt Verbandleinwand einiger Krebswunden, welche durch wiederholtes Schlämmen die blaue Substanz ziemlich rein hinterliess.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat schied sich Eisenoxydul und Eisenoxyd ab und das Filtrat der gelösten Masse enthielt nur Phosphorsäure. Beim Erhitzen gab die blaue Substanz Wasser aus und röthete sich. Vor dem Löthrohr schmolz sie zu einer schwarzen glänzenden Masse.

Dies sei der erste Nachweis von der Bildung des Vivianits im lebenden Thierkörper, meint der Verf.

[Sollte es nicht auch eine Bildung ausserhalb des Thierkörpers zu nennen sein, insofern im Gehalt des Bluts an Eisensalz und Phosphaten nach dem Ausfluss aus der Wunde alle Bedingungen des Eisenoxyduloxydphosphats vorhanden waren? D. Red.]

---

3) *Krystallisation übersättigter Lösungen.*

Die bisher unerklärt gebliebene plötzliche Krystallisation in übersättigten Salzlösungen hat H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 111) zum Gegenstand einiger Versuche gemacht. Er ist dabei zu dem Resultat gelangt, dass eine Wasserentziehung, wie Löwel meint, nicht die Ursache, und dass der Zutritt der Luft mit in ihr befindlichen Körperchen nicht nothwendige Bedingung zur Hervorrufung der Krystallisation sei.

1. Eine mit übersättigter Glaubersalzlösung gefüllte Flasche wurde mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein am untern (etwa $^1/_2$ Zoll tief eintauchenden) Ende mit Blase überbundenes Glasrohr eingeführt wurde. In dieses Rohr goss man Weingeist und erst nach längerer Zeit begann die Krystallisation von Salz mit 7 At. Wasser. Wurde in die Flasche ein Gefäss mit Chlorcalcium gehangen, so trat keine Krystallisation ein.

2. Eine eben solche Flasche versah man mit einer Manometervorrichtung, um den Druck der Luft, die über der Lösung sich befand, zu verstärken. Dabei fand keine Krystallisation statt, wenn nicht das Quecksilber so plötzlich stossweisse eingegossen wurde, dass ein starker Strom auf die Oberfläche der Lösung blies.

3. Wenn die während des Kochens mit Blase verbundene Flasche zum Theil luftleer gemacht war, und man stach ein feines Loch in die Blase nach der Richtung der Gefässwand, so trat hierdurch keine Krystallisation ein, jedoch sogleich, wenn das Loch grösser war und der Luftstrom direct auf die Oberfläche der Flüssigkeit gerichtet war. Bisweilen trat auch bei blosser Berührung der Blase Krystallisation ein und fast stets, wenn die Blase unmittelbar die Flüssigkeit berührte, selbst wenn die Blase mit Fett und Oel eingerieben war.

4. Wird in einer übersättigten Glaubersalzlösung unter Luftabschluss ein Niederschlag von Barytsulphat hergebracht, so tritt keine Krystallisation ein.

5. In einer nicht zu stark übersättigten Lösung die Blase an dem *Glasrohr (s. oben* Versuch 1) e

vorher ausgeglühten Nadel durchstochen und dann durch Saugen Flüssigkeit in die Röhre steigen gelassen oder durch Blasen wieder hinabgedrückt werden, ohne dass Krystallisation stattfand.

Starkes Klopfen auf den Tisch bringt oft Lösungen zum Erstarren, die gegen Schütteln unempfindlich sind.

---

4) *Ueber den Cyanuräther.*

Den bei Bereitung des cyanursauren Aethers gegen Ende der Destillation übergehenden Körper (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, 210), welchen Limpricht aus $C_{14}H_{11}N_3O_6$ zusammengesetzt fand, nennt er jetzt *Biäthylcyanursäure* $\left.\begin{matrix}C_6N_3\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_6$. Auf Veranlassung von Limpricht hat Habich (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 395) den Cyanuräther von Neuem untersucht.

Der Aether wird gewonnen durch trockne Destillation von cyanursaurem mit ätherschwefelsaurem Kali. Er besteht aus $C_{18}H_{15}N_3O_6$.

Kocht man ihn mit Alkalien, so zerfällt er nicht sogleich in Aethylamin und Kohlensäure, sondern es bilden sich erst Zwischenprodukte. Mit Barytwasser zerfällt er in kohlensauren Baryt und $C_{16}H_{17}N_3O_4$, eine syrupartige, schwer in Wasser, leicht in Weingeist lösliche Verbindung. Diese liefert bei der Destillation Cyansäureäther und Diäthylharnstoff

$$C_{16}H_{17}N_3O_4 = C_6H_5NO_2 + C_{10}H_{12}N_2O_2.$$

Durch trocknes Salzsäuregas zerlegt sich Diäthylharnstoff in Chlorwasserstoff-Aethylamin und salzsauren Cyansäureäther

$$C_{10}H_{12}N_2O_2 + 2HCl = C_4H_7NHCl + C_6H_5NO_2HCl$$

Der salzsaure Cyansäureäther kann auch durch Vereinigung seiner Bestandtheile gewonnen werden; er ist eine Flüssigkeit von penetrantem Geruch, die Augen stark angreift und bei 95° unzersetzt

zerfällt mit Wasser sogleich in Kohlensäure und Chlorwasserstoff-Aethylamin:

$$C_8H_5NO_2HCl + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C_4H_7NHCl.$$

---

5) *Saure schwefelsaure Magnesia*

scheidet sich nach H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 115) in stark glänzenden, sechsseitigen Tafeln aus, wenn entwässertes Bittersalz in heisser concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung gelöst wird. Das Salz besteht aus $\dot{M}g\ddot{\dot{S}} + \dot{H}\ddot{\dot{S}}$, ist sehr wasseranziehend und zersetzt sich mit Wasser sogleich.

In Salzsäure und Salpetersäure löst sich entwässertes Bittersalz ebenfalls reichlich, aber der Verf. erhielt keine Krystalle des sauren Salzes aus solchen Lösungen.

---

6) *Ueber ein Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtalidam*

theilen P. Schützenberger und E. Willm (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 19) *p.* 894) Folgendes mit:

Wenn man Chlorwasserstoff-Naphtalidam mit salpetersaurem Kali behandelt, so entwickelt sich reichlich Stickgas (*gas azoté*). Man erhält eine poröse, leichte, braune und in Wasser unlösliche Masse, welche sowohl an Alkohol als auch an Aether eine rothe färbende Substanz abgiebt, die durch Säuren in Blau übergeht. Dieses Produkt ist schon von Perkin untersucht worden. Es bleibt nach dem Behandeln mit Alkohol und mit Aether ein voluminöser, ulminartiger, schwarzer Körper zurück, der stickstofffrei und unlöslich in allen Lösungsmitteln, in Säuren und Alkalien ist.

Nur concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit dunkel indigblauer Farbe. Wasser fällt ihn daraus unverändert wieder. Er ist gereinigt, durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gab dieser Kör-

per, den die Verf. *Naphtulmin* nennen, bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,305 Grm. Substanz gaben 0,8520 Grm. Kohlensäure und 0,1040 Grm. Wasser oder

Kohlenstoff 76,18 p. C.
Wasserstoff 3,79 „

Dies entspricht der Formel

$C_{20}H_6O_4$,

welche erfordert

Kohlenstoff 75,94
Wasserstoff 3,79

Es würde der Körper ein Hydrür von Oxynaphtyl oder wenigstens eine damit isomere Verbindung sein.

---

7) *Ueber das Cinchonin*

sind von Schützenberger (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 19) *p.* 894) Versuche gemacht worden, über welche er Folgendes mittheilt:

Das Cinchonin nimmt, wie das Morphin, bei Einwirkung von salpetriger Säure 2 Aeq. Sauerstoff auf.

Man erhält dadurch einen mit dem Chinin isomeren Körper, welcher sich aber wegen seinen Eigenschaften vielmehr dem Cinchonin nähert.

Der Verf. erhielt bei der Analyse eines Cinchonins oder eines Körpers, welcher dessen Eigenschaften besitzt, und welcher ihm als solcher übergeben worden war, die Formel:

$C_{36}H_{22}N_2O_4$ oder $C_{18}H_{11}NO_2$,

statt der Formel:

$C_{40}H_{24}N_2O_2$ oder $C_{20}H_{12}NO$.

Diese Thatsachen scheinen zu beweisen, dass die Differenz zwischen den Eigenschaften des Chinins und des Cinchonins nicht durch den Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff des letztern, sondern durch eine andere Molekularanordnung bedingt wird. Die Umbildung des Cinchonins in das mit ihm isomere Cinchonicin, das sich durch seine fieberwidrige Wirkung und sein Rotationsvermögen dem Chinin nähert, ist ein Beweis zu Gunsten dieser Ansicht.

Endlich versucht der Verf. zu zeigen, dass das Cinchonin kein in seiner Zusammensetzung constantes Produkt ist.

---

8) *Ueber die Anwesenheit von Jod in den atmosphärischen Wässern*

hat Marchand (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 17) *p.* 806) weitere Versuche mit folgenden Wässern gemacht:

1) Mit Wasser von Schnee, der zu Fécamp den 2. März d. J. gefallen war.

2) Mit Regenwässern, gesammelt am 13., 14., 15. und 31. März.

3) Mit Regenwasser, während eines Gewitters am 8. April gesammelt.

4) Mit verschiedenen, während eines anhaltenden Regens gesammelten Portionen.

Bei jedem Versuche wurden verschiedene analytische Methoden angewendet. Wenn einige davon negative Resultate gaben, so glaubt der Verf. dies der unrichtigen Anwendung der Reagentien zuschreiben zu müssen, denn es gaben sämmtliche Proben positive Resultate, wenn sie nach dem vom Verf. in seinem *Memoire sur les eaux potables.* 1855. *p.* 134 beschriebenen Verfahren geprüft wurden. Desshalb wurde auch von jeder Probe eine Portion, wenigstens 20 Liter, nach dieser Methode untersucht, um auf solche Weise sicherere und vergleichbarere Resultate zu erhalten.

Die Wässer wurden mittelst einer trichterartig gestalteten Leinwand gesammelt, die auf den Pfählen im Garten des Verf. befestigt war, und in Flaschen gebracht. Die Leinwand war sorgfältig mit Lauge (aus geglühtem Weinstein erhalten) und destillirtem, jodfreien Wasser gewaschen worden. Es wurden nie unter 20 Liter Wasser verarbeitet.

1) Von dem Schneewasser wurden 40 Liter nach der Methode des Verf. untersucht und darin 2 Milligrm. Jod aufgefunden, bei früheren wie bei späteren Versuchen wurde nie mehr ein so hoher Gehalt gefunden. An der Richtigkeit des Resultats ist aber nicht zu zweifeln, da

alle Reagentien absolut rein waren. Der Verf. ist der Ansicht, dass der hohe Gehalt durch den trocknen Winter bedingt sei, indem der herabfallende Schnee durch Luftschichten fiel, welche mit den Produkten der Verdunstung des Meerwassers, den gasförmigen und salzigen Bestandtheilen desselben, geschwängert waren.

2) Die am 13., 14. und 15. März gesammelten Wässer wurden in Quantitäten von je 20 Liter getheilt. Zu jeder der 3 ersten Portionen wurde 1 Grm. chemisch reines Chlornatrium gesetzt und dann das Ganze mit einem geringen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Von den sich langsam absetzenden Niederschlägen wurde der aus der ersten Portion entstandene nach dem Verfahren des Verf. untersucht, und Jod und Brom darin aufgefunden. Der Niederschlag der zweiten Portion nach dem Verfahren von Henry, Sohn, und Humbert untersucht, gab deutlich erkennbares Jod und Bromcyan. Der dritte Niederschlag mit Schwefelsäure und Zink behandelt, gab ein negatives Resultat, jedenfalls in Folge zu viel vorhandener Schwefelsäure oder einer zu raschen Entwickelung des Wasserstoffs, wodurch die Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffdämpfe mit fortgerissen wurden.

Der vierten Portion des Wassers wurde reines kohlensaures Kali zugesetzt und zur Trockne verdampft, der getrocknete und geglühte Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Flüssigkeit abermals verdampft. Im Rückstande konnten Spuren von Jod und Brom nachgewiesen werden, jedoch in kaum wahrnehmbarer Menge und überhaupt weniger deutlich als bei den vorhergehenden Versuchen.

Das am 31. März gesammelte Wasser gab bei Prüfung nach dem Verfahren des Verf. Jod und Brom. Eben so nach dem Abdampfen, unter Zusatz von kohlensaurem Kali, aber gleichfalls weniger deutlich.

3) Das Wasser vom Gewitter am 8. April gab sehr leicht wahrnehmbare Mengen von Brom, die Gegenwart des Jods konnte dagegen nur nach Henry und Humbert's Verfahren nachgewiesen werden.

4) Die Produkte des Regens am 9. April waren in 3 Portionen nach einander gesammelt und nach dem Verfahren des Verf., sowie nach dem von Henry und Humbert untersucht worden. In allen wurde Jod und Brom gefunden.

Aus den vorstehenden Versuchen, sowie aus den früheren von Chatin und dem Verf. angestellten, zieht derselbe den schon 1850 ausgesprochenen Schluss, dass sich Jod und Brom beständig und als normaler Bestandtheil in den atmosphärischen Wässern findet.

---

9) *Ueber Silicium und Mangan.*

Die ungewöhnlichen Eigenschaften des von Brunner dargestellten Mangans (s. dies. Journ. LXXI, 77), in welchem Wöhler bei der Behandlung mit Salzsäure Siliciumoxyd sich ausscheiden sah, veranlassten Letzteren zu mehren Versuchen über Gewinnung von Silicium-Mangan-Verbindungen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 54). Die Schmelzungen geschahen in hessischen Tiegeln unter einer Decke von Chlorkalium und Chlornatrium bei einer Temperatur, bei welcher Roheisen schmilzt.

Gleiche Theile Fluormangan, Wasserglas, Kryolith und Natrium lieferten einen spröden und harten wohlgeflossenen Regulus von theilweis blättrig krystallinischem Gefüge, welcher 11,7 p. C. Silicium enthielt, von Salzsäure nur langsam angegriffen wurde und dabei Siliciumwasserstoff und Siliciumoxyd gab, von Fluorwasserstoff aber völlig gelöst wurde unter Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases.

Geschmolzenes Natriummanganchlorür, Flussspath, Wasserglas und Natrium lieferten ebenfalls einen spröden geflossenen Regulus mit einigen Blasenräumen, die mit stahlfarbenen Prismen ausgekleidet waren. Dieses Produkt enthielt 13 p. C. Silicium und entspricht nahezu Mn_5Si.

Geschmolzenes Manganchlorür, Flussspath, Fluorkieselkalium und Natrium *gaben einen fast* silberweissen spröden

Regulus von glänzendem muschligen Bruch und 6,48 p. C. Siliciumgehalt.

Als Natriummanganchlorür, Fluorkieselkalium und Natrium ohne Flussspath erhitzt wurden, trat zwar das die Reduction sonst begleitende Geräusch ein, aber man erhielt keine Spur Metall. Es scheint also das anfänglich reducirte Mangan später das Chlornatrium wieder zersetzt zu haben, während es Fluornatrium nicht zu zerlegen im Stande ist.

Quarzsand und Kryolith (4 Aeq. : 1 Aeq.) mit Manganchlorür und Natrium gaben einen speissgelben blättrigen Regulus mit 11,37 p. C. Silicium.

Während Brunner durch seine späteren Versuche dahin gelangte, das Silicium im Mangan bis auf $^1/_{10}$ p. C. zu vermindern und dabei keine wesentlichen Aenderungen in den Eigenschaften des erhaltenen Produkts zwischen den mit $^1/_{10}$ bis zu 6,4 p. C. Siliciumgehalt bemerken konnte, ist Wöhler der Ansicht, dass schon so geringe Beimengung wie $^1/_{10}$ p. C. wohl die Eigenschaften des Mangans gänzlich zu verändern im Stande sind. Ob aber das durch Kohle aus dem Oxyd reducirte Mangan das reine Metall sei, ist eine andere Frage.

---

10) *Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän.*

Die Methode der Bildung einer Stickstoffmetallverbindung, welche für das Titan mitgetheilt ist (s. dies. Journ. LXXIII, 189), kann nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 258) auch Anwendung finden auf Wolfram und Molybdän. Die auf jenem Wege dargestellten Verbindungen dieser Metalle mit Stickstoff oder auch mit Amid sind theils schwarze halbmetallische spiegelglänzende Krusten, theils schwarze Pulver, die an der Luft erhitzt zu der betreffenden Säure verbrennen und mit schmelzendem Kalihydrat grosse Mengen Ammoniak entwickeln.

VII.
Ueber die Wirkung des Phosphorchlorids auf Chlorbenzoyl.

Von

L. Schischkoff und **A. Rosing**.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 7.) p. 367.)

Wir untersuchten die Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Chlorüre der Säuren in der Absicht, zu prüfen, ob das Phosphorchlorid fähig ist bei längerer Einwirkung und bei erhöhter Temperatur allen in diesen Säuren enthaltenen Sauerstoff zu ersetzen. Z. B.:

$$\underbrace{C_4H_3O_2}_{\text{Chloracetyl.}}.Cl + PCl_5 = C_4H_3Cl_3 + PO_2Cl_3;$$

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2}_{\text{Chlorbenzoyl.}}.Cl + PCl_5 = C_{14}H_5Cl_3 + PO_2Cl_3.$$

Man sieht, dass die Körper $C_4H_3Cl_3$, $C_{14}H_5Cl_3$ zu ihren resp. Säuren in demselben Verhältniss stehen, wie das Chloroform zur Ameisensäure:

$C_2\,H_2O_4$	$C_2\,H\,Cl_3$
$C_4\,H_4O_4$	$C_4\,H_3Cl_3$
$C_{14}H_6O_4$	$C_{14}H_5Cl_3$

Es wären dies das Essigsäure-Chloroform, das Benzoësäure-Chloroform etc.

Wenn jedes der 3 Aeq. Chlor in diesen Chloroformen dieselbe Rolle spielte, dann würden die Gruppen C_4H_3, $C_{14}Cl_5$ dreiatomisch sein und man könnte hoffen durch die geeigneten Mittel die entsprechenden Glycerine dargus zu erhalten.

Nachdem wir uns durch vorläufige Versuche üb[erzeugt] hatten, dass beim Erhitzen von Chloracetyl, Ch[lor]-Chlorbenzoyl etc. mit 1 Aeq. Phosphorchlorid [in] schmolzenen Röhren im Wasser- oder Oelbade [eine] stattfindet und sich dabei Phosphoroxychlorid [bildet], ten wir das Chlorbenzoyl zum Gegenstand unserer Untersuchung.

Wir haben ein Gemenge von Phosphorchlorid und Chlorbenzoyl zu gleichen Aequivalenten in zugeschmolzenen Glasröhren so lange im Oelbade auf 200° erhitzt, bis sich beim Erkalten keine Krystalle von Phosphorchlorid mehr bildeten, wozu mehrere Tage Zeit erforderlich waren. Wenn man alsdann die Röhren öffnet, so entwickelt sich kein Gas; man bringt den Inhalt in eine Retorte und destillirt, bis die Temperatur auf 110° sinkt, um das Oxychlorür abzuscheiden. Alsdann schüttelt man den Rückstand wiederholt mit einer sehr concentrirten Kalilösung, um den Ueberschuss von Chlorbenzoyl oder Phosphorchlorid zu entfernen, wäscht nun das Produkt mit Wasser, löst es in Alkohol auf, filtrirt und fällt es durch Wasser wieder aus.

Man erhält so eine schwach gelbliche Flüssigkeit, viel schwerer als Wasser, von schwachem aber angenehmen Geruch, vollkommen neutral. Sie bleibt in Berührung mit Wasser und mit Kali, selbst mit festem Kali, unverändert; ist löslich in Alkohol und in Aether und wird durch Wasser aus der alkalischen Lösung gefällt. Auch kann sie nicht ohne Zersetzung destillirt werden, sie schwärzt sich leicht bei 130—140° und dasselbe tritt ein, wenn man das Produkt destillirt.

Dies hinderte uns, den Körper im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Die nachfolgenden Analysen, die mit einen nach obiger Angabe gereinigtem Produkt gemacht wurden, lassen aber dennoch keinen Zweifel über die Reaction und die Existenz eines *Benzoësäure-Chloroforms.*

	I.	II.
C	41,81	42,01
H	2,50	2,65
Cl	55,05	55,03

Die Formel $C_{14}H_5Cl_3$
erfordert C = 42,96; H = 2,55; Cl = 54,47.

Verschiedene Analysen zeigten uns, dass sich die Quantität des Kohlenstoffs bei jeder Destillation beträchtlich vermindert.

Beim Erhitzen des Körpers mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren zersetzt er sich vollständig; nach dem Er-

kalten erstarrt das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse, vom Ansehen der Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure greift den Körper stark an, unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen und essigsaures Silberoxyd giebt schon unter den gewöhnlichen Umständen damit Chlorsilber.

Diese Arbeit ist in Dumas Laboratorium ausgeführt worden.

Berthelot giebt (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 8.) *p.* 422) in Beziehung auf Vorstehendes an, dass er vor einem Jahre eine ganz analoge Verbindung beschrieben hat. Es ist dies das *Buttersäuretribromür*, $C_8H_7Br_3$, wie es der Verf. nennen will, das man erhält durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Phosphorbromid auf Buttersäure. Dieser Körper correspondirt hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit der wasserfreien Buttersäure, $C_8H_7O_3$, und es spielt in ihm das Brom die Rolle des Sauerstoffs.

Er zersetzt sich durch Behandlung mit Kali und selbst mit Wasser augenblicklich unter Regeneration von Bromwasserstoffsäure und Buttersäure, ohne Entstehung eines andern Produkts:

$$C_8H_7Br_3 + 4HO = C_8H_7O_3, HO + 3HBr.$$

Nach der Ansicht des Verf. sind diese Verbindungen nicht allein dadurch interessant, dass es möglich ist, den Sauerstoff successive durch Brom ersetzen zu können, wie dies beim Glycerin vom Verf. geschehen ist, sondern eben so durch die Beziehungen der Isomerie, welche diese Körper mit einer grossen Anzahl anderer Substanzen zeigen.

Neben dem Propionsäuretribromür, $C_6H_5Br_3$, z. B. (derivirend von der Propionsäure, $C_6H_6O_4$, und fähig, dieselbe wieder zu regeneriren) einer Verbindung, deren Existenz und Bildungsweise nach vorstehenden Versuchen vorherzusehen ist, existiren mehrere andere isomere Verbindungen: die eine vom Propylen, C_6H_6, derivirend ist das bromirte Brompropylen $C_6H_5Br_3$. Eine andere (noch nicht dargestellte) derivirend vom Propylbromwasserstoffäther, C_6H_7Br, ist:

der zweifach bromirte Propylbromwasserstoffäther $C_6H_5Br_3$.
und endlich das Tribromhydrin $C_6H_5Br_3$,
und das Isotribromhydrin $C_6H_5Br_3$.

Die beiden letzten deriviren vom Glycerin, $C_6H_8O_8$, und können dieses wieder regeneriren.

Alle diese Körper von gleicher Zusammensetzung und gleicher Formel unterscheiden sich ausser durch ihre physikalischen Eigenschaften: Dichte, Siedepunkt etc., auch durch die Beziehungen, welche sie gegenüber den Körpern zeigen, von welchen sie deriviren, und welche aus ihnen regenerirt werden können. Ihre Constitution ist daher nicht durch ihre Formel ausgedrückt, sondern durch die Gleichungen, welche ihre Bildung und ihre Umwandlungen versinnlichen.

VII.

Ueber die Zusammensetzung des Formenamin, des Acetenamin und mehrerer analoger Basen.

Von

S. Cloëz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 7.) p. 344.)

Beim Studium der durch Wirkung des Ammoniaks und anderer flüchtiger Basen auf die gechlorten und gebromten Kohlenwasserstoffe entstehenden Alkaloide erhielt ich das Acetyliak oder Acetenamin. Es ist bekannt, dass die gechlorte oder gebromte holländische Flüssigkeit durch eine alkoholische Kalilösung zersetzt wird unter Bildung von Chlorkalium, Wasser und einem gechlorten oder gebromten Kohlenwasserstoff, welcher von dem angewendeten Produkte durch die Elemente von Chlor- und Brom-wasserstoff verschieden ist.

Wird das Ammoniak in kleinen Quantitäten angewendet, so verhält es sich gegen diese Körper wie das Kali; ganz anders, wenn es in grossem Ueberschuss einwirkt. Die Produkte sind dann sehr verschieden, denn ausser dem Ammoniaksalze der eliminirten Säure, enthält die Flüssigkeit einen mit den Elementen von Ammoniak verbundenen Kohlenwasserstoff.

Theoretisch und *a priori* müsste die dabei eintretende Reaction nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_4H_3ClHCl + 2NH_3 = C_4H_3(NH_2)HCl + NH_3HCl.$$

Die Zersetzung ist jedoch nicht so einfach und ich beschäftige mich gegenwärtig damit, die dabei auftretenden Umstände und Produkte zu studiren.

Hofmann hat neuerlich die Formeln und Namen einiger von mir entdeckter Basen geändert. Er stützte sich dabei auf einige Analysen, die vollkommen übereinstimmen mit denen, welche ich zur Bestimmung des Aequivalents der unter dem Namen Formyliak oder Formenamin von mir beschriebenen Base gemacht habe. Ich glaube aber sowohl die Formeln als die Namen dieser Alkaloide, von denen das Formenamin das erste Glied dieser Reihe bildet, beibehalten zu müssen.

Nach Hofmann entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf die gechlorten oder gebromten Kohlenwasserstoffe kein chlorwasserstoffsaures oder bromwasserstoffsaures Ammoniak. Die Reaction geht bloss zwischen den beiden Körpern vor sich, ohne dass sich etwas abscheidet, es findet Symmorphose oder Zusammentreten statt:

$$C_{2n}H_{2m}Cl_2 + 2NH_3 = C_{2n}H_{2m}(NH_2)_2, 2HCl.$$

Der Versuch zeigt aber, dass bei der Reaction Chlorwasserstoffsäure austritt und die Elemente von Amid fixirt werden, es finden also gleichzeitig Apomorphose und Symmorphose statt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{2n}H_{2m-1}ClHCl + 2NH_3 = C_{2n}H_{2m-1}(NH_2), HCl + NH_3, HCl.$$

Die Reaction wird noch complicirter durch die secundäre Wirkung der entstandenen Base auf einen Theil des nicht angegriffenen gechlorten Kohlenwasserstoffs; man beobachtet immer die Entstehung mehrerer weniger flüchtiger Körper, deren Trennung *einige* Schwierigkeiten darbietet.

Ausserdem trifft es sich oft, dass durch eine geringe Temperaturerhöhung eine Spaltung der entstandenen Produkte eintritt und neue Körper entstehen, welche mit den ursprünglichen gemischt bleiben. Durch eine Spaltung dieser Art entsteht das Formenamin, neben Acetenamin und mehreren andern Produkten bei Einwrkung des Ammoniaks auf die holländische Flüssigkeit.

Die Beobachtungen Hofmann's beziehen sich hauptsächlich auf die Base, deren im allgemeinen krystallisirbare Salze am leichtesten zu reinigen sind. Er betrachtet das Formenamin als *Aethylendiamin*, die Chlorwasserstoffverbindung dieser Base ist das Bichlorür von Aethylendiammonium und hat die Formel:

$$C_4H_{10}N_2Cl_3 = C_4H_4(NH_2)_2 2HCl = N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_4H_4)_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} Cl_2.$$

Das Chlorwasserstoff-Acetenamin ist nichts anderes als das Bichlorür von Diäthylendiammonium, und das Chlorwasserstoff-Propenamin wird dann das Bichlorür von Triäthylendiammonium.

Ich habe vor 5 Jahren dem Chlorwasserstoff-Formenamin die Formel gegeben:

$$C_2H_3N,HCl.$$

Vergleichen wir die Resultate meiner damaligen Analysen mit denen von Hofmann:

	Analyse.	Mittel d. Anal. v. Hofmann.	Berechn. nach der Formel C_2H_3NHCl.	Berechn. nach der Formel $C_4H_{10}N_2Cl_3$.
Kohlenstoff	17,56	17,87	18,32	18,04
Wasserstoff	7,39	7,55	6,11	7,52
Stickstoff	20,47	—	21,37	21,06
Chlor	53,62	53,17	54,20	53,38
	99,04		100,00	100,00

so sieht man, dass meine Analyse weniger Wasserstoff ergab als die Formel des als Diammonverbindung betrachteten Salzes erfordert (7,39 statt 7,52), während doch die Analyse gewöhnlich mehr Wasserstoff giebt. Bei den übrigen Elementen stimmt die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen weder für die eine noch die andere Formel.

Das durch längeres Stehen über geschmolzenem Kali von Wasser befreite Formenamin siedet bei 123°, seine Zusammensetzung ist in diesem Zustande durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

$$C_2H_3N,HO = C_2H_4N,O = N\left\{\begin{matrix}C_2H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Diese aus meinen frühern Analysen folgende Zusammensetzung wird durch die Analyse Hofmann's bestätigt. Ich stelle hier zum Vergleich unsere Resultate zusammen:

	Analyse.	Analyse von Hofmann.	Formel C_2H_3N,HO.	Formel von Hofmann $C_4H_{10}N_2O_2$.
Kohlenstoff	31,120	30,67	31,58	30,76
Wasserstoff	12,777	12,97	10,52	12,82
Stickstoff	35,80	36,32	36,84	35,90
Sauerstoff	20,303	20,04	21,06	20,52
	100,000	100,00	100,00	100,00

Hier wie für das Salz liegt die gefundene Menge des Wasserstoffs unter der, welche die Rechnung für die Diammonbase ergiebt und andererseits erhielt ich eine Kohlenstoffmenge, welche mit meiner Formel mehr übereinstimmt als mit der Hofmann's.

Die Frage kann aber vollständig gelöst werden durch die Bestimmung der Dampfdichte der freien Base. Ich erhielt folgende Zahlenwerthe:

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	30,501 Grm.
Temperatur der umgebenden Luft	13,5°.
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	30,466 Grm.
Temperatur des Oelbades im Augenblick des Zuschmelzens	185°.
Barometerhöhe	763 Mm.
Capacität des Ballons	273 C. C.
Zurückgebliebene Luft	0.
Daher:	
Gewicht eines Liters Dampf	1,845 Grm.
Dichte	1,427

Die nach meiner Formel berechnete Dampfdichte, auf 4 Vol. bezogen, ist 1,315. Hofmann's Formel, gleichfalls auf 4 Vol. bezogen, würde 2,699 als Dichte ergeben.

Diese Resultate scheinen mir entscheidend zu sein und ich trage kein Bedenken, die Formeln für diese neue Reihe von Basen, von welchen ich die erste dargestellt habe, beizubehalten.

Die andern flüchtigen Basen, ausser dem Ammoniak, geben bei Einwirkung auf bromirte holländische Flüssigkeit mit dem Formenamin und Acetenamin analoge Basen; ich habe auf diese Weise eine grosse Anzahl neuer Körper erhalten.

Ich habe gefunden, dass alle durch die Formel

$$C_{2n}H_{2n}Br_2$$

repräsentirten gechlorten oder gebromten Kohlenwasserstoffe fähig sind, bestimmte basische Verbindungen zu geben, wenn man sie in der Wärme mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung behandelt und habe mich davon namentlich bei den Bibromüren von Propylen, Butylen, Amylen und Caprylen überzeugt. Ich werde seiner Zeit die Eigenschaften dieser Produkte beschreiben.

Hierbei machte ich mit dem Propylen folgende auffallende Beobachtung. Der bromirte Kohlenwasserstoff giebt bei Einwirkung von Ammoniak verschiedene Produkte, je nachdem man mit dem aus Amylalkohol oder dem nach Berthelot bereiteten Propylen den Versuch macht. Diese Thatsache scheint zu beweisen, dass das unter dem Namen Propylen bekannte Gas aus mehreren bestimmten, wahrscheinlich isomeren, aber nicht identischen Gasen besteht.

In Anschluss an meine Versuche habe ich die Einwirkung des Ammoniaks auf das Bromoform und Chloroform untersucht und gefunden, dass hierbei nur brom- oder chlorwasserstoffsaures Ammoniak entsteht, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_2HBr_3 + 5(NH_3) = NH_3, C_2NH + 3(NH_3, HBr).$$

Die zusammengesetzteren Basen müssen offenbar andere Resultate geben, ich habe aber von ihrer Untersuchung abgesehen, da sich Hofmann damit beschäftigt.

IX.
Ueber die rationelle Zusammensetzung einiger organischer Verbindungen.

Von
Woloott Gibbs.

(Im Auszuge aus Sillim. Amer. Journ. XXV. No. 73. p. 18.)

Indem der Verf. ausgeht von dem Typus eines Atoms oder mehrer Atome Wasser, in denen der Wasserstoff theilweis oder gänzlich durch zusammengesetzte Radicale vertreten sei, construirt er die Formeln mehrer Verbindungen mit den bisher meistens adoptirten Vorstellungen, dass manche Radicale, wie Formyl C_2H, Acetyl C_4H_3, Formoxyl C_2HO_2, Acetoxyl $C_4H_3O_2$, Ammonium NH_4, je 1 Atom Wasserstoff ersetzen, andere 2 Atome wie C_2O_2, S_2O_4, und noch andere 3 Atome Wasserstoff wie N, P u. s. w.

Glykokoll. Die empirische Formel $C_4H_5NO_4$ bezieht sich auf den Typus Ammoniumoxydhydrat

$$N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}O + HO = N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\H_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

und diese bezieht sich auf 2 Atome Wasser, da das Ammoniumoxydhydrat selbst zu diesem Typus gehört $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Die Verbindungen des Leimzuckers sind darnach

mit Salzsäure $N(C_2HO_2, C_2H, H, H)Cl + 2\dot{H}$ und Platinchlorid

$$N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}Cl + PtCl_2$$

mit Salpetersäure $\left.\begin{matrix}N(C_2HO_2, C_2H, H, H)\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}$

„ Schwefelsäure $\left.\begin{matrix}N_2(C_2HO_2, C_2H, H, H)_2\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2\dot{H}$

„ Salpeter $\left.\begin{matrix}N(C_2HO_2, C_2H, H, K)\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + \dot{H}$

„ Bleioxyd $\left.\begin{matrix}N(C_2HO_2, C_2H, H, Pb\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \dot{H}$

„ Kupferoxyd $\left.\begin{matrix}N(C_2HO_2, C_2H, H, Cu\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \dot{H}$

Die Verbindung mit Silberoxyd, welcher Boussingault die Zusammensetzung $C_4H_4NO_3\dot{A}g$ ertheilt, formulirt der Verf. so:

$$N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\H\\Ag\end{matrix}\right\}O+\dot{H}$$

und ähnlich sollen die Verbindungen mit Zinkoxyd u. s. w. geschrieben werden. Aus solcher Formel erkläre sich leicht die Bildung der Hippursäure aus Chlorbenzoyl und Glykokoll-Zinkoxyd

$$N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}O,\dot{H} \text{ und } C_{14}H_5O_2Cl=N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H} \text{ und } ZnCl.$$

Darnach würde die Hippursäure dem Typus Ammoniumoxydhydrat zugehören, und die auf ähnliche Art sich bildenden Säuren, wie Cuminur-, Anisur-, Salicylursäure, ebenfalls. Ob auch das 4. Atom Wasserstoff im Glykokoll durch Radicale vertretbar sei, müssten weitere Versuche lehren.

Dass in dem Glykokoll die Radicale Formoxyl und Formyl wirklich mit Recht anzunehmen seien, dafür sprechen die Zersetzungsprodukte. Die Gruppe C_2HO_2 liefert beim Schmelzen des Glykokolls mit Kali die Oxalsäure und die Gruppe C_2H das Cyankalium.

Die Entstehung der Glykolsäure aus dem Leimzucker durch salpetrige Säure lässt sich formal als eine Art Substitution betrachten, insofern (3 Atome Wasser mit 1 At. Ammoniak verglichen) an die Stelle des 1 Atom Stickstoff 3 Atome Sauerstoff sich setzen ($H_3N=H_3O_3$). Darnach würde die rationelle Formel der *Glykolsäure* dem Typus 4 Aeq. Wasser angehören:

$$\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_4$$

und ihre Entstehung veranschaulicht die Gleichung

$$N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}O+\dot{H} \text{ und } \ddot{\dot{N}}=O_3\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}O,2N \text{ und } \dot{H}.$$

Wenn daher $\dddot{N}$ auf ein Ammonium-Molekül wirkt, so gehen die 4 Radical-Atome desselben in die neue Verbindung über, geschieht die Einwirkung auf ein Ammoniumoxydhydrat-Molekül, so wird ausserdem noch 1 At. Wasser in Freiheit gesetzt. In den meisten dieser Fälle, wie bei der Glykolsäure auch, ist nur 1 At. Wasserstoff durch Metalle ersetzbar, weil dieses Atom dem ursprünglich mit dem Ammoniak zu Ammoniumoxyd vereint gewesenen Atom Wasser angehört. Analog muss die Formel der *Benzoglykolsäure* diese sein

$$\left\{\begin{matrix} C_2\ H\ O_2 \\ C_2\ H \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_4 = C_{18}H_8O_8$$

und die der Gallensäuren:

$$\textit{Cholsäure} = N\left\{\begin{matrix} C_2HO_2 \\ C_2H \\ C_{48}H_{39}O_8 \\ H \end{matrix}\right\}O + \dot{H},\ \textit{Hyochols.}\ N\left\{\begin{matrix} C_2\ HO_2 \\ C_2\ H \\ C_{50}H_{41}O_8 \\ H \end{matrix}\right\}O + \dot{H}$$

Die Radical-Gruppen mit C_{48} und C_{50} liefern bei der Zersetzung die Cholal- und Hyocholal-Säure, welche als Formeln bekommen: $\left.\begin{matrix} C_{48}H_{39}O_8 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix} C_{50}H_{41}O_8 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$.

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Chol- und Hyocholsäure darf man die neuen Säuren

$$\left\{\begin{matrix} C_2\ HO_2 \\ C_2\ H \\ C_{48}H_{39}O_8 \\ H \end{matrix}\right\}O_4 \text{ und } \left\{\begin{matrix} C_2\ HO_2 \\ C_2\ H \\ C_{50}H_{41}O_8 \\ H \end{matrix}\right\}O_4$$

erwarten. Auch kann man wohl vermittelst Glykokoll-Silberoxyd und der Chloride der Radicale der Cholal- und Hyocholalsäure die Regeneration der Chol- und Hyocholsäure in Aussicht stellen.

Hippursäure. Die Entstehung aus Glykokoll-Zinkoxyd und Chlorbenzoyl spricht eben so wie die Zerlegung durch Säuren in Benzoësäure und Leimzucker für die oben aufgestellte Formel der Hippursäure, und erklärt zugleich, warum sie einbasisch sein müsse.

$$N\left\{\begin{matrix}C_2\ H\ O_2\\ C_2\ H\\ C_{14}H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}O \text{ und } 2\dot{H} = N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\ C_2H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}O \text{ und } C_{14}H_6O_4$$

Nicht minder erklären sich die übrigen Zersetzungsweisen der Hippursäure leicht, indem z. B. bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds und des Mangansuperoxyds mit Schwefelsäure die Radicale Formoxyl und Formyl zerstört werden, während Benzoyl unzersetzt bleibt. Der Sauerstoff wirkt in diesen beiden Fällen so:

$$N\left\{\begin{matrix}C_2\ H\ O_2\\ C_2\ H\\ C_{14}H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}O \text{ und } 6O = N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ H\\ H\end{matrix}\right. ,4\ddot{C} \text{ und } \dot{H}.$$

Benzamid.

$$N\left\{\begin{matrix}C_2\ H\ O_2\\ C_2\ H\\ C\ \ H_5O_2\\ \diagdown\ H\end{matrix}\right\}O \text{ und } \dot{H}+6O+\ddot{S}\dot{H}=N\dot{H}_4\ddot{S}, \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}} \text{ und } 4\ddot{C}.$$

Die durch $\ddot{N}$ aus Hippursäure entstehende Benzoglykolsäure ist eine Glykolsäure, in welcher 1 At. H durch 1 At. Benzoyl ersetzt ist, daher die leichte Zersetzbarkeit derselben in Glykol- und Benzoësäure

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\ C_2H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}C_2\ H\ O_2\\ C_2\ H\\ C_{14}H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_4,$$

Glykolsäure. Benzoglykolsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2\ H\ O_2\\ C_2\ H\\ C_{14}H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_4 \text{ und } 2\dot{H} = \left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\ C_2H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}O_4 \text{ und } C_{14}H_6O_4,$$

welche genau analog ist der Zersetzung der Hippursäure in Leimzucker und Benzoësäure

$$N\left\{\begin{matrix}C_2\ H\ O_2\\ C_2\ H\\ C_{14}H_5O_2\\ H\end{matrix}\right\}O \text{ und } 2\dot{H} = N\left\{\begin{matrix}C_2HO_2\\ C_2H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}O \text{ und } C_{14}H_6O_4.$$

Die Ansichten Gerhardt's, Strecker's und Laurent's über die rationelle Zusammensetzung der oben genannten Körper stimmen nicht gut überein mit der Bildung des dem Leimzucker homologen Alanins und anderer

zu derselben Klasse gehörigen Körper und ihrer Zersetzungsprodukte.

Der Verf. stellt daher, ausgehend von dem formalen Ersatz von O_2 durch N, oder was dasselbe ist, von O_4 durch NO, den allgemeinen Satz auf: *für jedes Ammoniumoxyd giebt es eine Säure oder ein Anhydrid von dem Typus 4 Aeq. Wasser, in welchen die 4 Atome Radicale, welche die 4 Atome Wasserstoff vertreten, dieselben sind wie in dem ursprünglichen Ammonium.*

Alanin. Diese Verbindung muss zufolge ihrer Entstehung folgende rationelle Formel erhalten

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H}.$$

Dafür sprechen die Zersetzungsprodukte des Alanins und die der Milchsäure, welche aus Alanin durch $\ddot{N}$ entsteht. Durch oxydirende Einwirkung wird das Radical Formyl zerstört und das Acetyl liefert das Aldehyd, der Stickstoff das Ammoniak. Die Formel der Milchsäure ist darnach

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_4.$$

Das Sarkosin, welches dem Alanin isomer, in den Eigenschaften sehr ähnlich ist, mag vielleicht die Formel

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_3\\C_2H\ O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H}$$

haben, und die aus ihm zu bildende Säure würde dann aus

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\C_2HO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}O_4$$

bestehen. Diese ist der Milchsäure isomer und repräsentirt vielleicht die im Fleisch neben Sarkosin auftretende Milchsäure.

Es scheint als ob von den 2 At. Wasserstoff in obig Formeln nur 1 At. durch Metalle ersetzbar sei, denn Gl kol- und Milchsäure sind einbasig. Andr

Benzoglykolsäure eine Glykolsäure in welcher 1 At. H durch 1 At. Benzoyl ersetzt ist, und der primitive Typus dieser Säure muss ein saures Ammoniumoxydhydrat sein, homolog mit der Hippursäure. Darnach lassen sich aus Alanin, Sarkosin und dessen Homologen eine grosse Menge Säuren in zwei Reihen ableiten, deren eine stickstoffhaltig ist, die andere nicht, z. B.

$$N\left\{\begin{matrix}C_4\ H_3O_2\\C_2\ H\\C_{14}H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left\{\begin{matrix}C_4\ H_3O_2\\C_2\ H\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$$

Alanin-Hippursäure. Benzoëmilchsäure.

Der Verf. hält die von ihm dem Glykokoll und Alanin zugetheilten rationellen Formeln am meisten entsprechend unsern jetzigen Kenntnissen dieser Körper. Indessen lässt sich nicht leugnen, dass die beiden Radicale C_2H und C_2HO_2 im Glykokoll und die $C_4H_3O_2$ und C_2H im Alanin je zusammen verschmolzen in $C_4H_2O_2$ und $C_6H_4O_2$ zwei Radicale ausmachen, deren jedes untrennbar zwei Atome Wasserstoff vertritt.

Leucin. Zufolge der künstlichen Bereitung des Leucins aus Valeral und des Zerfallens in Kohlensäure und Amylamin bei trockner Destillation ertheilt der Verf. demselben die Formel:

$$N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_2\ H\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H}$$

und es hat demgemäss eine dem Alanin analoge Constitution. Uebrigens hält der Verf. für wahrscheinlich, dass auch ein Leucin von der Formel

$$N\left\{\begin{matrix}C_2\ H\ O_2\\C_{10}H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H}$$

existire und ausserdem bieten sich noch folgende Combinationen für dieselbe Zusammensetzung dar:

$$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H} \qquad N\left\{\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_4H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H} \qquad N\left\{\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_8H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H}$$

von denen jede eine der Milchsäure homologe Säure liefern müsste. Die einzige bis jetzt dargestellte Säure ist die Leucinsäure.

Tyrosin. Die empirische Formel des Tyrosins $C_{18}H_{11}NO_6$ ist vielleicht in die rationelle

$$N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4\ H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H}$$

umzuwandeln, aber es bleiben auch noch andere Möglichkeiten übrig; denn die Zersetzungsprodukte desselben sind noch zu wenig studirt.

Anthranilsäure. Für diese schlägt der Verf. die Formel

$$N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}O\dot{H}$$

vor, in welcher das Radical Salicoxyl $C_{14}H_4O_2$ zweiatomig ist. Damit stimmt überein, dass sie auch eine schwache Basis ist, analoge Zersetzungsprodukte der trocknen Destillation wie das Leucin liefert (nämlich Kohlensäure und Phenylamin), und dass sie mit $\ddot{\dot{N}}$ Salicylsäure giebt.

Taurin. Dieser Körper besitzt die Formel

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O+\dot{H}.$$

Er zerfällt in Salpetersäure gelöst durch Behandlung mit salpetrigsaurem Kali in Stickstoff, Wasser und Isäthionsäure

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O+\dot{H}\text{ und }\ddot{\dot{N}}=\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_4, 2N\text{ und }\dot{H}.$$

Zwischen Taurin und Choleinsäure waltet dasselbe Verhältniss ob wie zwischen Glykokoll und Cholsäure. Es wäre die Frage, ob nach Genuss von Cholalsäure im Urin sich Cholsäure finden würde.

Milchsäure. Man ertheilt ihr, ausgehend von der Dampfdichte ihrer Aethyloxydverbindung, die Formel einer einbasigen Säure $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, auf 2 Atome Wasser als Typus sie zurückführend. Es ist aber schon oben angeführt, dass

sie zufolge ihrer Entstehung aus dem Alanin auf 4 Aeq. Wasser zurückgeführt werden müsse. Geschieht dies, so bietet der Anblick der Formel 2 Atome freien Wasserstoffs dar, anscheinend die Bibasicität der Säure anzeigend. Aber es ist eben so darauf hingedeutet, dass eine vom Ammonium-Typus abgeleitete und auf 4 Aeq. Wasser beziehbare Säure nur 1 Atom ersetzbaren Wasserstoff enthält. Dies muss einen Grund haben und der Verf. findet ihn in folgender Erklärung: in allen Ammonium-Salzen ist das 4. Atom Wasserstoff anders gebunden, als die übrigen drei, also wird dies auch in den daraus abgeleiteten Säuren der Fall sein. Für den vorliegenden Fall nun kann man sich vorstellen, dass zufolge seiner Entstehung aus Aldehyd das Alanin das eine Atom H inniger mit dem Acetoxyl gebunden enthält, so dass beide zusammen 1 At. Aldehyd — 2 Atome Wasserstoff vertretend — darstellen; dann bleibt nur 1 Atom vertretbarer Wasserstoff übrig; eben so ist es alsdann in der Milchsäure

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_3O_2,H\\C_2H\\H\end{matrix}\right\}OH \qquad \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2,H\\C_2H\\H\end{matrix}\right\}O_4$$

Alanin. Milchsäure.

Vielleicht findet dasselbe in Städeler's Acetonsäure statt, welche dann so $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2,C_2H_3\\C_2H\\H\end{matrix}\right\}O_4$ zu formuliren wäre.

Die wasserfreie Milchsäure dürfte nach dem Verf. auf den Typus 6 At. Wasser

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2,H\\C_2H\\C_4H_3O_2,H\\C_2H\end{matrix}\right\}O_6$$

und das Lactid auf 2 At. Wasser $= \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H\end{matrix}\right\}O_2$ zurückzuführen sein.

Auch das Lactamid scheint zum Typus 2 At. Wasser zu gehören, aber es ist schwer dafür eine rationelle Formel mit Wahrscheinlichkeit aufzustellen.

Aepfelsäure bezieht der Verf. auf den Typus 6 At. Wasser und giebt dafür die beiden Formeln

$$\text{(a)}\ \left.\begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ C_2H \\ C_2H \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6 \quad \text{oder (b)}\ \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ C_2HO_2 \\ C_2H \\ C_2H \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$$

In (a) sind die beiden Atome des Radicals Formoxyl, C_2HO_2, zu einem Radical Glyoxal, $C_4H_2O_4$, verschmolzen; es lässt sich aber auch eben so gut noch annehmen, dass die beiden Atome Formyl, C_2H, in eines Diformyl, C_4H_2, zusammengehen, dann wird die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ C_4H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6.$$

Schon Debus hat auf den Zusammenhang zwischen Glykol-, Aepfel-, Citronen-, Glyoxyl- und Weinsäure hingedeutet (s. dies. Journ. LXXI, 305). Der Verf. bezweifelt aber, ob die aus Leimzucker zu erhaltende Glykoläure mit der aus Glyoxal nach Debus zu gewinnenden identisch sei; er meint, dass es mehr als ein Glykokoll gebe, von denen das dem Alanin homologe aus $C_2HO_2, C_2H, H_2, \left.\begin{matrix} N \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ bestehe, weil es aus dem Formylaldehyd entstehend gedacht werden müsse, während ein anderes wohl die Formel $\left.\begin{matrix} N, C_4H_2O_2, H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ haben könne.

Die oben unter (a) gegebene Formel der Aepfelsäure erklärt alle Zersetzungen derselben völlig leicht. Nimmt Glyoxal 2 Aeq. H auf, so wird daraus Essigsäure, nimmt es Sauerstoff auf, so wird es zu Oxalsäure oder Kohlensäure; letzteres geschieht auch mit C_4H_2. Spaltet sich Glyoxal in 2 Atome Formoxyl und verliert ein Atom des letztern 2 At. Sauerstoff, so entstehen die beiden Brenzsäuren, $C_8H_6O_8$, die Maleïn- und Fumarsäure

$$\left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ C_2H \\ C_2H \\ C_2H \\ H \end{matrix}\right\} O_6.$$

Diese Formel giebt zwar keine Rechenschaft für die Verschiedenheit der beiden isomeren Brenzsäuren, aber

wenn erst genauere Versuche mit ihnen angestellt sein werden, wird sich ausweisen, ob nicht etwa in der einen 2 Atome Formyl zu einem Atom Diformyl zusammengetreten sind.

Das *Asparagin* muss zufolge seiner Beziehung zur Aepfelsäure dem Typus 2 Atome Ammoniumoxyd angehören

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ C_2H \\ C_2H \\ H_4 \end{matrix} \right\} O_2.$$

Durch salpetrige Säure zerfällt es in 2 At. Wasser und 1 At. Aepfelsäure.

Die *Asparaginsäure* ist eine Aepfelsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Amid ersetzt ist

$$\left. \begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ C_2H \\ C_2H \\ NH_2 \\ H \end{matrix} \right\} O_6.$$

Weinsäure hat als zweibasige die rationelle Zusammensetzung

$$\left. \begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ C_2H\ O_2 \\ C_2H \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_6$$

und diese erklärt völlig gut die verschiedenen Zersetzungsprodukte, das Entstehen des Glyoxals, der Essig-, Oxal- und Ameisensäure aus derselben.

Citronensäure ist ohne Zweifel dreibasig, $C_{12}H_8O_{14}$. Manche Chemiker beziehen sie auf den Typus 6 At. Wasser, der Verf. aber auf 8 At. und ertheilt ihr die Formel

$$\left. \begin{matrix} C_4H_3C_2 \\ C_4O_4 \\ C_2H \\ C_2H \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_8.$$

Daraus sind ihre Zersetzungsprodukte wohl erklärbar: Essigsäure und Oxalsäure durch Schmelzen mit Kali, Kohlenoxyd durch Schwefelsäure, Ameisen- und Kohlensäure durch Braunstein nebst Schwefelsäure. In den aus

der Citronensäure entstehenden Pyrogensäuren scheinen aber die Radicale andere zu sein, eben so in den durch Chlor, Brom etc. gebildeten Produkten.

X.

Ueber Bildung des Indigblaus.

Von

Ed. Schunck.

(Philos. Mag. (4.) Vol. XV. No. 99. p. 183.)

(Fortsetzung von Bd. LXXIII, p. 275.)

Einwirkung der Alkalien auf Indican. Wenn eine Indicanlösung mit Natronlauge mehrere Tage in Berührung gelassen wird, so kann aus der gelben Lösung durch Zusatz von Säuren kein Indigblau mehr gewonnen werden; sie giebt alsdann vielmehr Indirubin. Um diesen Indirubin liefernden Stoff darzustellen, wird Indicanlösung mit Barytwasser eine Zeitlang stehen gelassen, dann mit Schwefelsäure vom Baryt, mit kohlensaurem Bleioxyd von der überschüssigen Schwefelsäure und endlich durch Schwefelwasserstoff von dem Bleioxyd befreit, hierauf im Luftstrom eingedampft. Den dunkelgelben syrupartigen Rückstand behandelt man mit Alkohol und die weingeistige Lösung mit dem zweifachen Volum Aether, der Indiglucin abscheidet. Die freiwillig verdunstete Lösung giebt eine gelbe klebrige Masse, die mit Säuren Indirubin liefert, in der Regel aber auch zugleich Indiretin, und wenn die Indicanlösung mit dem Barytwasser lange gestanden hatte, nur Indiretin. In diesem Fall war aber die klebrige Masse braun gefärbt. Der Verf. nennt sie

Indicanin und ertheilt ihr folgende Eigenschaften: bitter von Geschmack, völlig löslich in Alkohol und Aether, bläht sich beim Erhitzen auf Platinblech stark auf und hinterlässt viel Kohle. *Trocken destillirt* bildet sich ein braunes

Liquidum, in welchem sich bald weisse Nadeln zeigen. Die wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd nur einen schwachen, die alkoholische Lösung mit weingeistigem Bleizucker einen reichlicheren schwefelgelben Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst, durch Ammoniak aber dann wieder abgeschieden wird. Die wässrige Lösung setzt beim Kochen mit Schwefelsäure ein braunes Indiretin mit ein wenig Indifuscin ab. Mit Natronlauge entwickelt die Indicaninlösung beim Kochen Ammoniak.

Das aus alkoholischen Lösungen gefällte und erst im Vacuo dann bei 100° C. getrocknete Bleisalz lieferte bei Verbrennung mit Kupferoxyd in 100 Th.

		Berechnet.	Nach Abzug des Bleioxyds.	Berechnet.
C_{40}	21,27	21,06	51,26	51,17
H_{23}	2,09	2,01	5,03	4,90
N	1,35	1,22	3,25	2,98
$\dot{P}b_6$	58,51	58,83		—
O_{24}	—	16,88		40,95

Darnach entsteht das Indicanin, indem Indican Wasser aufnimmt und Indiglucin verliert:

$$C_{52}H_{31}NO_{34} + 2\dot{H} - C_{12}H_{10}O_{12} = C_{40}H_{23}NO_{24}.$$

Das Indiglucin, welches nach obigem Verfahren mittelst Aether ausgefällt war, wurde in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Bleizuckerlösung im Ueberschuss versetzt und die von dem braunen klebrigen Niederschlag abfiltrirte Lösung mit Ammoniak vermischt. Hierbei schied sich ein schwefelgelber Niederschlag aus, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die hiervon resultirende gelbliche Flüssigkeit entfärbte man durch Thierkohle, versetzte mit Bleizucker und Ammoniak und untersuchte den entstandenen milchweissen Niederschlag, nachdem er aus einer essigsauren weingeistigen Lösung durch Ammoniak nochmals ausgeschieden und mit Alkohol gewaschen war. Er bestand in 100 Th. aus

Bleioxyd	69,77
C	12,74
H	1,64
O	15,85

Zieht man den Bleioxydgehalt, der in keiner einfachen Beziehung zu den übrigen Bestandtheilen steht, ab, so lässt sich für letztere die Formel $C_{12}H_9O_{11}$ ableiten.

Warum Indicanin nicht auch Indigblau, Indirubin oder Indifulvin bei der erwähnten Zersetzung liefern, ist nicht abzusehen. Die Bildung des Indiretins und Indifuscins neben Indigblau u. s. w. bei der Zerlegung des Indicans durch Säuren scheint ihren Grund in der vorhergehenden Umwandlung eines Theiles Indican in Indicanin zu haben.

Wenn Indican längere Zeit in wässriger Lösung erhitzt wird, so zersetzt es sich eben so wie mit Alkalien in Indiglucin, Leucin und Indicanin. Hat dabei Luft Zutritt so bildet sich ein Antheil einer in Alkohol und Aether unlöslichen Substanz. Dieselbe erhält man auch beim Abdampfen wässriger Indicaninlösung und schneller unter Zusatz von Bleisuperoxyd. Sie ist indessen verschieden zusammengesetzt, je nachdem die Verdunstung freiwillig oder in der Wärme geschah.

Oxindicanin nennt der Verf. den bei freiwilliger Verdunstung einer wässrigen Indicaninlösung entstehenden Körper. Man reinigt ihn durch wiederholte Lösung in Wasser und Fällung mittelst Alkohol. Er bildet eine braune klebrige Substanz, die über Schwefelsäure trocken wird, wie Gummi, von eckelhaftem Geschmack, auf Platinblech unter starkem Aufblähen verbrennend. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker einen schmutzig gelben, und das Filtrat davon bei Ammoniakzusatz einen blassgelben Niederschlag. Beim Kochen mit Schwefelsäure setzt sie allmählich braune Flocken von den Eigenschaften des Indifuscins ab, und die Lösung enthält Indiglucin.

Das mit Wasser ausgewaschene Bleisalz besteht in 100 Th. aus

	a.	b.
C	23,41	22,64
H	2,26	2,13
N	1,38	1,01
Pb	49,10	49,97
O	23,85	24,25

Nimmt man die Werthe von b, nach Abzug des Bleioxydes die Formel $C_{40}H_{23}NO_{32}$ darstellend, als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung, so entsteht das Oxindicanin einfach aus Indicanin durch Aufnahme von 8 At. Sauerstoff; das Indifuscin aber bildet sich aus Oxindicanin unter Ausscheidung von 4 At. Kohlensäure, 3 At. Wasser und 1 At. Indiglucin.

Der braune Rückstand von der Verdampfung des Indicans in der Wärme hat nach Behandlung mit starkem Weingeist die Eigenschaften des Oxindicanins, aber nicht dessen Zusammensetzung, denn das gelbe Bleisalz entspricht, bei 100° C. getrocknet der Formel $\dot{P}b_4C_{28}H_{16}NO_{23}$. Der Verf. nennt den mit Bleioxyd verbundenen Stoff *Oxindicasin* und erklärt dessen Entstehung so:

$$\underbrace{C_{40}H_{23}NO_{32}}_{\text{Oxindicanin.}} \text{ und } 3\dot{H} = \underbrace{C_{28}H_{16}NO_{23}}_{\text{Oxindicasin.}} \text{ und } \underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin.}}.$$

Wenn die vom Oxindicasin-Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche überschüssigen Bleizucker enthält, mit einer grossen Menge Alkohol vermischt wird, so scheidet sich ein blassgelbes Bleisalz von der Formel $\dot{P}b_6C_{28}H_{20}NO_{23}$ aus, nach Abzug des Bleioxyds $C_{28}H_{20}NO_{23}$. Verdoppelt man diese Formel und zieht dann 1 Aeq. Oxindicasin ab, so bleibt ein Rest von $C_{28}H_{24}NO_{23}$. In diesem erblickt der Verf. denjenigen Körper, welcher sich zu dem Oxindicasin verhält, wie das Indicanin zu Oxindicanin, und welcher daher Indicasin zu nennen wäre, verbunden mit Wasser.

$$\text{Denn } C_{28}H_{24}NO_{23} - 8\dot{H} = \underbrace{C_{28}H_{16}NO_{15}}_{\text{Indicasin.}} \text{ und}$$

$$2C_{28}H_{16}NO_{15} + O_8 = C_{28}H_{16}NO_{23}.$$

Die organische Substanz des blassgelben Bleisalzes von der Formel $C_{28}H_{20}NO_{23}$ scheint demnach ein Gemenge gleicher Aequivalente Indicasin und Oxindicasin + Wasser zu sein:

$$2C_{28}H_{20}NO_{23} - 8\dot{H} = C_{28}H_{16}NO_{15} + C_{28}H_{16}NO_{23}.$$

XI.
Die Bestandtheile des Gehirns.

(Fortsetzung von Bd. LXXII, 122.)

Das Coagulum, welches in dem Gehirnauszug durch Bleizuckerlösung entsteht, hat Dr. W. Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 361) untersucht und darin viel Cholesterin, feste und flüssige Fettsäuren, einen phosphorhaltigen Körper und eine neutrale stickstoffhaltige Substanz gefunden.

Das ausgepresste Coagulum wurde zuerst mit heissem 80procentigen Alkohol und dann mit einer kochenden Mischung von gleichen Theilen Aether und Alkohol erschöpft. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine weisse flockige Masse ab, die sich beim Trocknen röthlich gelb färbte. Kalter Aether entfernte die röthliche Substanz und alles Cholesterin und hinterliess einen gelblich weissen Rückstand — das Cerebrin.

Die rothe ätherische Lösung lieferte nach Abdunsten des Aethers einen Krystallbrei, der mit Alkohol und Bleioxydhydrat gekocht wurde. Die meisten fetten Säuren blieben an Bleioxyd gebunden zurück und der Alkohol schied das *Cholesterin* ab, welches durch noch einmalige solche Behandlung rein erhalten wurde; es wies sich als solches in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung aus.

Die an Bleioxyd gebundenen *fetten Säuren* geben an Aether ein Salz ab, welches als rothgelbe wachsähnliche Masse hinterblieb und ein wenig in Alkohol löslich war. Kochender Alkohol zog aus ihr eine Spur eines weissen Bleisalzes aus, das bei 70° C. sich bräunte, und Aether löste beinahe den ganzen Rest mit dunkelrother Farbe. Diese alkalisch reagirende Lösung schied beim Verdunsten eine namhafte Menge eines spröden rothbraunen Stoffs aus, der unlöslich in Wasser und Alkohol war und unverändert in Aether sich löste und wieder daraus abscheiden liess. Er verbrannte auf Platinblech, schmelzend, sich auf-

blähend mit eigenthümlichem Geruch und rother Flamme und hinterliess Blei, Bleioxyd und phosphorsaures Bleioxyd. Schwefel und Stickstoff enthielt er nicht. Die Analyse zeigte, dass der Stoff ein Gemenge von mehren Bleisalzen war, die wegen Mangels an Material nicht weiter geschieden werden konnten. Jedenfalls konnte es kein glycerinphosphorsaures Bleioxyd sein, welches in Aether unlöslich ist und auch mit der Oelphosphorsäure Frémy's stimmt nicht die Löslichkeit der freien Säure in Alkohol. Es ist durch diese Versuche so wenig wie durch diejenigen Gobley's und Frémy's mit Bestimmtheit ermittelt, in welcher Form der Phosphor in den Gehirnfetten auftritt.

Die gelblichen in Aether unlöslichen fettsauren Bleisalze waren auch in Wasser nicht löslich. Unter Alkohol mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferten sie eine saure Flüssigkeit, die, verdunstet, eine mit perlmutterglänzenden weissen Schuppen angefüllte gelbe ölige Masse hinterliess. Die Schuppen liessen sich aus Alkohol umkrystallisiren, lösten sich darin wie in Aether leicht, verbrannten auf Platinblech ohne Rückstand, waren aber zur Reindarstellung und Analyse nicht ausreichend.

Die aus dem Alkohol sich ausscheidende Substanz (s. oben), welche der Verf. *Cerebrin* nennt, fand Vauquelin phosphorhaltig, Couërbe, der sie Cerebrot nennt, phosphor- und schwefelhaltig, und Frémy, der sie Cerebrinsäure nennt, stickstoff- und phosphorhaltig. Der Verf. stimmt mit dem Wiederspruch v. Bibra's gegen Frémy's Angaben über die saure Natur der Substanz überein, er konnte keine Verbindung mit Baryt oder Bleioxyd erhalten und daher löste auch der Alkohol aus der sowohl mit Barytwasser als mit Bleizucker behandelten Gehirnmasse das Cerebrin auf und schied es beim Erkalten wieder ab. Durch wiederholtes Lösen in Weingeist liess sich das Cerebrin völlig rein und farblos darstellen und hatte dann folgende Eigenschaften: lockeres, leichtes, geruch- und geschmackloses Pulver, löslich in kochendem Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser, kaltem Weingeist und Aether, unter dem Mikroskop kleine Kugeln darstellend, verbrennt schmelzend mit Flamme auf Platinblech ohne Rückstand,

löst sich weder in Kali noch Barytwasser, noch Ammoniak. In heissem Wasser quillt es auf wie Stärke und bildet eine Emulsion, die erkaltend bleibt, selbst wenn Säuren, Alkalien oder Metallsalze zugesetzt werden. Kalte Säuren sind fast alle ohne Wirkung; siedende Salzsäure färbt das Cerebrin röthlich violett, dann braun und verharzt es; siedende Salpetersäure verwandelt es in gelbe Oeltropfen, die weiss fettähnlich erstarren; kalte englische Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe und lässt es bei Wasserzusatz als gelblich zähe Masse wieder fallen. Bei 80° C. bräunt sich das Cerebrin und kann daher nicht mit Frémy's Cerebrinsäure identisch sein. Das bei 75° C. getrocknete Cerebrin besteht aus $C_{34}H_{33}NO_6$.

				Berechnet.
C	68,35	68,56	—	68,23
H	11,30	11,25	11,06	11,04
N	4,69	4,53	4,29	4,68
O	—	—	—	16,05

Es ergiebt sich hieraus, dass sowohl Frémy als v. Bibra eine Beimengung eines phosphorhaltigen Stoffs bei dem Cerebrin, welches sie untersuchten, für wesentlich zum Cerebrin gehörig hielten, wenigstens nicht davon trennen konnten.

Die durch Einwirkung kochender Salpetersäure auf das Cerebrin erhaltene weisse fettähnliche Masse besteht unter dem Mikroskop aus grösseren und kleineren Fetttröpfchen, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wachsartig wird, in kaltem Alkohol und Aether ziemlich leicht sich löst, schwach sauer reagirt und auf Platinblech schmelzend mit leuchtender Flamme und kratzendem Fettgeruch verbrennt.

XII.

Ueber Bildung der Hippursäure im menschlichen Organismus.

Seit es durch Liebig bekannt ist, dass auch im Harn des gesunden Menschen die Hippursäure sich findet, drängte sich die Frage auf, ob dieselbe ein constantes Secret im normalen Harn sei oder nur ein zufälliger Bestandtheil. Zur Lösung dieser Frage hat Dr. A. Weissmann (Zeitschrift für rationelle Medicin von Henle und Pfeuffer. 3. R. II. p. 331) experimentelle Beiträge geliefert, deren Resultat nachstehendes ist.

Die Hippursäure ist ein im wahren Sinne normales Excretionsprodukt des menschlichen Stoffwechsels. Sie findet sich in jedem Harn und wechselt mit der ungleichen Nahrung des Individuums in ihrer procentigen Menge. Sie ist selbst vorhanden bei rein stickstoffhaltiger Nahrung, wiewohl spärlich, nimmt aber zu bei gemischter Nahrung. Auch im Harn der Pflanzenfresser vermindert sich die Hippursäure ganz beträchtlich, wenn diese Thiere anders als mit vegetabilischem Futter ernährt werden; denn Kaninchen, die mit Brod allein gefüttert wurden, secernirten nur Spuren von Hippursäure. Es folgt also daraus, dass Albumin, Kleber und Amylum für die Bildung der Hippursäure ohne Bedeutung sind. Durch Versuche an sich selbst ermittelte der Verf., dass bei gemischter Nahrung sein Harn durchschnittlich 0,14 p. C. an Hippursäure enthielt bei einer täglichen Ausscheidung von 2,17 Grm. Säure, dass bei Genuss von nur täglich 15 Eiern und 1 Pfd. Fleisch der Harn am 2. Tage nach Beginn dieser Diät nur 0,08 p. C. der Säure enthielt bei einer täglichen Ausscheidung von 0,79—0,72 Grm., und dass dieser Gehalt sich während der drei Tage der Proteïnkost auf ziemlich gleicher Höhe erhielt. Aehnliches fand statt, als der Verf. 7 Tage lang von Brod allein lebte.

Dass aber die Hippursäure im Harn nicht etwa dem Rückhalt von vorangegangener, vegetabilischer Kost ihre Entstehung verdanke, davon überzeugte sich der Verf.

durch die Untersuchung des Harns von Typhuskranken, welche 2—4 Wochen lang nur von Milch und Bouillon gelebt hatten. Solcher Harn enthielt im Mittel aus 12 Beobachtungen an 7 Kranken 0,05 p. C. Hippursäure. Diese Thatsache, wie die Beobachtungen des Harns in Pneumonie und Intermittens, zeigten, dass die Annahme einer reichlichern Hippursäureausscheidung in fieberhaften Krankheiten nicht begründet sei. Und ein ähnliches Bewenden mag auch die Behauptung haben, dass der Harn starkarbeitender Pferde hippursäurereicher sei als der von Luxuspferden*). Es wäre auch in der That nicht wohl einzusehen, warum bei beschleunigtem Stoffwechsel, wo der meiste Kohlenstoff durch die Lungen ausgeschieden wird, der Stickstoff, welcher dem Harn anheim fällt, leichter in der Gestalt der stickstoffarmen Hippursäure als in Gestalt des stickstoffreichen Harnstoffs fortgehen sollte. Auch in drei Fällen von *Diabetes* zeigte sich eine erhebliche Verminderung des Hippursäuregehalts im Harn.

Die Resultate der zahlreichen Versuche des Verf. über Hippursäureausscheidung bei gemischter und animalischer Diät sind in Tabellen (a. a. O. p. 340—343) zusammengestellt, auf welche wir verweisen.

Die Methode, deren sich der Verf. zur quantitativen Ermittelung der Hippursäure bediente, war im Wesentlichen die Liebig's, jedoch mit einigen Modificationen. Es wurden etwa 20 C. C. Harn über freiem Feuer vorsichtig und schnell bis beinahe zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 5—10 Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und wiederholt mit dem 6—10fachen Volum reinen Aethers anhaltend geschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden stets gefärbten Krystalle wog man. Entfärbung derselben ist nicht thunlich, da Kohle stets Hippursäure zurückhält, selbst wenn man dies mit dem verdünnten Harn versucht. Die Menge des Farbstoffes ist aber sehr unbedeutend und beeinträchtigt nach dem Verf. nicht wesentlich das Resultat. Unter 0,05 p. C. Hippursäure lassen sich auf diese Art nicht mehr mit Ge-

*) Es findet das *Gegentheil statt.* S. d. Journ. XXVI, 492. D. Red.

nauigkeit bestimmen. Das Eindampfen des Harns bis fast zur Trockne hat den Vortheil, dass beim nachherigen Schütteln mit Aether sich keine gallertartige Masse bildet, sondern der Aether klar oben auf schwimmt. War der Aether nicht alkoholfrei, so wird zugleich Harnstoff gelöst.

XIII.

Ueber die reducirenden Eigenschaften des Harns gesunder Menschen.

Von

Prof. **Ernst Brücke.**

(Aus d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. Bd. XXVIII.)

Man hat bisher allgemein angenommen, der Harn gesunder Menschen enthalte keinen Zucker, weil er weder mit Hefe versetzt die Alkoholgährung eingeht, noch die Polarisationsebene dreht, noch bei der Trommer'schen Zuckerprobe einen rothen oder gelben Niederschlag von Kupferoxydul oder Oxydulhydrat hervorbringt.

Durch die Gährung oder den Polarisationsapparat kann man bekanntlich nur einigermaassen bedeutende Mengen von Zucker nachweisen, sehr kleine durfte man nur noch durch die Trommer'sche Probe zu entdecken hoffen; der Schluss also, dass im Harn gesunder Menschen gar kein Zucker sei, stützte sich wesentlich auf das negative Resultat der letzteren.

Man hat aber auch verschiedene andere Mittel empfohlen, um kleine Mengen von Zucker im Harn zu entdecken. Da sich Traubenzucker mit Kali bräunt, so hat Heller vorgeschlagen, den zu untersuchenden Urin mit Aetzkali zu versetzen und dann zu erwärmen. Wenn er sich bräunt, schliesst man auf Zucker. Stellt man diesen Versuch mit dem Urin gesunder Menschen an, so wird man bemerken, dass es kaum einen solchen giebt, der sich nicht *etwas* bräunte.

Um sich hiervon zu überzeugen, füllt man ein Reagirglas mit Urin und Aetzkali- oder Aetznatronlösung, mischt durch Umgiessen in ein anderes gleich weites Reagirglas und theilt die Flüssigkeit dann so ein, dass sich die Hälfte in dem einen, die andere Hälfte in dem andern Glase befindet.

Man erwärmt sofort das eine langsam, etwa bis sich die ersten Zeichen des beginnenden Siedens einstellen, und vergleicht es dann mit dem andern; man wird stets finden, dass es intensiver gefärbt ist. Um sich zu überzeugen, dass der Farbenunterschied nicht etwa von der Temperatur abhängt, kühlt man das Glas in Wasser. Die Differenz nimmt nicht ab; sie bleibt sich gleich oder nimmt noch zu. Diese Differenz ist freilich nicht der Art wie beim Diabetischen, dessen Urin aus blassem Strohgelb in tiefes Braun übergeht, aber sie ist immerhin merklich und oft bedeudend.

Prof. Böttger hat in neuerer Zeit eine Zuckerprobe vorgeschlagen, welche darin besteht, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Kali versetzt, basisch salpetersaures Wismuthoxyd hinzu mischt und kocht. Ist Zucker darin, so oxydirt sich dieser unter dem Einflusse des Kali und reducirt dabei das weisse Wismuthsalz zu schwarzem Wismuthpulver.

Wenn man diese Probe mit dem Urine ganz gesunder Menschen anstellt, so wird man wiederum kaum jemals einen solchen finden, bei dem sich das Wismuthsalz nicht mehr oder weniger dunkel färbte, besonders wenn man das Erwärmen nicht zu kurze Zeit fortsetzt und die Probe auch noch eine Weile nachher beobachtet, indem sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten oft langsam schwarzes Wismuth herabsenkt.

Die Flüssigkeit selbst erscheint dabei dunkler, fast wie Rauchtopas, und auf dem grauen Bodensatze lagert sich nach und nach eine dünne, sammtschwarze Schicht ab.

Man könnte glauben, die Schwärzung rühre von Schwefelverbindungen im Urin her, welche den Schwefel im unoxydirten Zustande enthalten.

Man kann sich in jedem einzelnen Falle durch einen leichten Gegenversuch überzeugen, ob dies der Fall sei. Man mische zu dem mit Kali versetzten Urine statt des Wismuthsalzes etwas Mennige oder fein gepulverte Bleiglätte und koche dann. Man wird finden, dass sich in der Regel, wenn kein Eiweiss zugegen ist, die Flüssigkeit nicht schwärzt und sich keine Flocken von Schwefelblei abscheiden. Die Schwärzung des Wismuthsalzes rührt also nicht von Schwefelwismuth, sondern von Wismuthmetall her.

Wenn aber hier eine Reduction stattfindet, warum reducirt dann der Harn gesunder Menschen bei der bekannten Trommer'schen Zuckerprobe nicht auch Kupferoxyd zu Kupferoxydul? Die Antwort auf diese Frage lautet, dass eine solche Reduction in der That stattfindet, dass nur kein rother Niederschlag entsteht, weil die Fällung des Oxyduls durch einen andern Körper verhindert wird.

Um sich hiervon zu überzeugen, stelle man folgenden Versuch an. Man versetze den Urin eines gesunden Menschen mit Kali und füge dann so viel von einer verdünnten Kupfervitriollösung hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich blau oder blaugrün gefärbt ist, nicht mehr; dann erwärme man. Man wird bemerken, dass die blaue oder blaugrüne Farbe verschwindet und der gelben oder braunen Platz macht. Nun giesse man die Hälfte der Flüssigkeit in eine Abrauchschale und schwinge sie darin herum, so dass sie rasch Sauerstoff aus der Luft absorbiren kann, und man wird bemerken, dass sie sich mehr und mehr grün färbt. Um die Grösse der Farbenveränderung zu beurtheilen, giesst man die Flüssigkeit wieder in ein Reagirglas und vergleicht sie mit der anderen Hälfte der Probe; diese ist nach wie vor gelb, wenn man sie aber längere Zeit an der Luft stehen lässt, so färbt sie sich erst oberflächlich und endlich in der ganzen Masse grün. Die Ursache dieser Erscheinung ist, wie Jeder leicht einsehen wird, die, dass eine Oxydullösung sich zu Oxydlösung oxydirt, diese letztere ist an sich blau und giebt mit dem durch die Einwirkung des Kali vertieften Gelb des Harns Grün.

Wenn der Harn mit Kali erwärmt wird, so zeigt schon der Geruch, dass sich Ammoniak entwickelt, und ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab giebt, in die Oeffnung des Reagirglases eingesenkt, dicken Salmiaknebel. Es liegt also nahe, anzunehmen, dass das im Harn fertig gebildete und das durch Einwirkung von Kali auf andere Substanzen erzeugte Ammoniak das Oxydul in Lösung erhält. Wenn man zu einer verdünnten Kalilösung wenig Zucker und eine ziemliche Menge Ammoniak hinzusetzt und die Flüssigkeit durch Zusatz von einigen Tropfen Kupfervitriollösung bläut, so kann man sie durch Erwärmen entfärben, ohne dass sie Oxydul ausscheidet, und lässt man dann die farblose oder vielmehr schwach gelbliche Flüssigkeit Sauerstoff absorbiren, so färbt sie sich wieder blau.

Es zeigt dies zunächst, dass das negative Resultat der Trommer'schen Probe uns nicht berechtigt, das Nichtvorhandensein von Zucker im Urin zu behaupten.

Auch wenn die Ausscheidung von Oxydul oder Oxydulhydrat nicht ganz ausbleibt, können die übrigen Bestandtheile des Harns doch das Aussehen der Probe beträchtlich verändern.

Oft stösst man auf Harn, der sich bei der Trommer'schen Probe mehr oder weniger stark trübt, aber weder das rothe Sediment von Kupferoxydul, noch das schön gelbe von Oxydulhydrat giebt. Die Trübung ist gleichmässig durch die ganze Masse verbreitet und diese bietet bald ein grünlich-graues, bald ein lehmfarbenes, bald ein schmutzig-gelbes Ansehen dar. Während von der Oberfläche mehr oder weniger von einem grünlichen Lichte zerstreut wird, erscheint die Flüssigkeit im durchfallenden Strahle in der Regel gelb. Da diese Erscheinungen weder die gewöhnlichen der mit Erfolg angestellten Zuckerprobe, noch die des normalen Urins sind, so findet man sie mitunter als *zweifelhaftes* Resultat der Trommer'schen Probe citirt.

Ich habe sie in allen ihren Abstufungen hervorgebracht, indem ich verschiedenen Proben von normalem Urin kleine Mengen von diabetischem *hinzusetzte*.

Es stellt sich nun die weitere Frage, ob die reducirende Substanz des normalen Urins Zucker sei.

Die tiefere Färbung, welche der Urin durch Kochen mit Kali annimmt, kann für sich allein wohl nicht als ausreichender Beweis dafür angesehen werden und eben so wenig möchte ich mir nach dem Geruch der mit Kali gekochten Flüssigkeit ein Urtheil zutrauen. Andererseits müssen wir zugeben, dass das Vorkommen kleiner Mengen von Zucker im Urin keineswegs unwahrscheinlich ist, ja wir kennen jetzt zweierlei Quellen, aus denen er möglicher Weise herstammen kann. Erstens kann er fertig gebildet aus dem Blute in den Urin übergehen und zweitens könnte er vielleicht im Harne selbst durch langsame Zersetzung aus Herrn Edward Schunck's indigobildender Substanz entstehen*). In der That begegnen wir in der Literatur einer Menge von Angaben, nach denen Zucker im Harn enthalten war nicht nur bei diabetischen, sondern auch bei anderen Individuen nach Resorption einer reichlichen Mahlzeit, nach einem epileptischen Anfalle, nach Chloroform- oder Aether-Narkose, während der Schwangerschaft, während des Säugens oder nach Unterdrückung der Milchsecretion etc.; aber eben so oft ist auch diesen Angaben

---

*) Man erhält dieselbe an Bleioxyd gebunden nach Herrn Schunck's Vorschrift, wenn man den mit basisch-essigsaurem Blei rein ausgefällten und filtrirten Harn mit Ammoniak versetzt und den dadurch entstehenden Niederschlag auf dem Filtrum sammelt. Zersetzte ich diesen Niederschlag mit Salzsäure, welche 220 Grm. ClH im Liter enthielt, so setzte sich auf der vom Chlorblei abfiltrirten dunkel gefärbten Flüssigkeit ein Häutchen von Indigo ab, ganz so, wie es Herr Schunck beschreibt; wenn ich aber den Niederschlag mit einer kalten verdünnten Lösung von Oxalsäure zersetzte, so erhielt ich eine blassgelbe Flüssigkeit, die gleich frisch untersucht Zuckerreactionen gab, d. h. sie färbte sich mit Kali dunkler gelb, schwärzte das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd und reducirte aus Kupferlösungen in der Wärme eine kleine Menge schön rothen Oxyduls. Wurde dagegen der Niederschlag in Wasser aufgeschwemmt und mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so liess sich vom Schwefelblei eine ganz farblose Flüssigkeit abfiltriren, die sich beim Concentriren auf dem Wasserbade grau-röthlich, fast violett färbte und in diesem Zustande reichliche Mengen von Kupferoxyd reducirte.

widersprochen worden und die Fragen sind unentschieden geblieben, meistens weil, wie wir oben gesehen haben, die Beweismittel, welche man auf beiden Seiten in Händen hielt, kein volles Vertrauen verdienten. Besonders erwähnen will ich hier den Streit, der in neuerer Zeit zwischen den Herren Blot und Leconte vor der Pariser Akademie geführt wurde.

Am 6. October 1856 theilte Herr Blot der Akademie mit, dass der Urin vieler Schwangeren und aller Säugenden vom Beginne der Milchsecretion an Zucker enthalte. Er habe sich hiervon überzeugt, 1. durch die Reductionsprobe mittelst des *liqueur cupropotassique*, 2. durch die Bräunung mit Kali, 3. durch Gährung, 4. durch den Polarisations-Apparat. Er gab sogar an, dass er in einem Falle 8 Grm. Zucker in 1000 Grm. Urin gefunden habe.

Dagegen erklärte am 29. Juni 1857 Herr Leconte in Rücksicht auf diese Mittheilung dass es ihm niemals gelungen sei Alkoholgährung einzuleiten, und dass die Kupferreduction nicht von Zucker herrühre, sondern von verschiedenen Substanzen, zumeist von Harnsäure, die im Urine der Säugenden in besonders reichlicher Menge enthalten sei. In der That machte auch bald darauf Herr N. J. Berlin bekannt, dass die Fehling'sche Flüssigkeit beim Kochen mit etwas Harnsäure einen erst gelben dann rothbraunen Niederschlag gebe*). Dennoch ist die Frage durch Herrn Leconte keineswegs endgiltig entschieden. Es ist allerdings beachtenswerth, dass es ihm nie gelang Alkoholgährung einzuleiten, aber selbst wenn dies unmöglich wäre, so würde dadurch nur die Abwesenheit verhältnissmässig grosser Mengen von Zucker erwiesen sein. Die übrigen Versuche, welche Herr Leconte für die Richtigkeit seiner Ansicht und gegen Herrn Blot anführt, scheinen mir ihrer Natur nach nicht beweisend zu sein.

Die Harnsäure wirkt zwar auf die Fehling'sche Flüssigkeit, aber sie reducirt das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd nicht und bräunt sich auch nicht mit Kali, während doch Herr Blot ausdrücklich angegeben hatte,

*) Dies. Journ. LXXI, 184.

dass dies letztere mit dem Urin der Schwangeren und Säugenden der Fall sei.

Um die gänzliche Abwesenheit des Zuckers im Harn der Säugenden zu beweisen, fällte Herr Leconte den Urin mit neutralem essigsauren Bleioxyd, die abfiltrirte Flüssigkeit reducirte noch, er versetzte sie desshalb mit Ammoniak und filtrirte wieder, das Filtrat gab bei der Reductionsprobe kein Oxydul und eben so wenig die durch Zersetzen des Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit. Es muss hier sogleich erwähnt werden, dass wenig Sicherheit vorhanden war kleine Mengen von Zucker in einer ammoniakreichen Flüssigkeit mittelst der herkömmlichen Reductionsprobe (Herr Leconte bediente sich einer vorher zubereiteten alkalischen Kupferlösung als Probeflüssigkeit) aufzufinden; aber selbst angenommen, es sei weder in der Flüssigkeit noch im Niederschlage Zucker gewesen, so macht sich Herr Leconte selbst den Einwand, dass sich derselbe in Folge der Einwirkung des Ammoniaks zersetzt haben konnte. Er schlägt desshalb noch einen zweiten Weg ein. Er versetzt 4 Liter stark sauern Urin einer Säugenden mit Essigsäure und dampft sie bis auf $^1/_5$ ihres ursprünglichen Volums ein, versetzt dann mit Alkohol von 38°, filtrirt vom Präcipitat ab, verjagt den Alkohol und probirt mittelst der Kupferlösung. Er erhielt nur „*une reduction insignifiante beaucoup plus faible que celle de l'urine.*“ Da dieses Verfahren auch von Anderen für ganz sicher gehalten wird, so habe ich es näher geprüft. Ich setzte zu dem Urin eines gesunden Mannes so viel von dem eines diabetischen, dass bei der Trommer'schen Probe eine ziemlich reichliche Ausscheidung von sehr fein vertheiltem, sich schlecht absetzenden Oxydulhydrat erfolgte. Dann verfuhr ich nach Herrn Leconte's Vorschrift. Beim Probiren des Rückstandes der alkoholischen Lösung erhielt ich während des Erwärmens kein Oxydul, erst am andern Tage hatte sich aus einer der Proben solches abgesetzt. Nichts desto weniger war dieser Rückstand stark reducirend; er schwärzte basisch salpetersaures Wismuthoxyd vollständig und entfärbte beträchtliche Mengen einer verdünnten Lösung von

schwefelsaurem Kupferoxyd; zugleich aber entwickelte sich ein stechender Geruch nach Ammoniak, welches die Ausscheidung des gebildeten Oxydul verhinderte. Das Vorhandensein desselben wurde durch Reoxydation an der atmosphärischen Luft bewiesen. Dies Verfahren leistet also für die Auffindung kleinerer Mengen von Zucker keineswegs das, was man von ihm erwartet hat.

Ich untersuchte nun ohne Zusatz von diabetischem Urin noch den Harn eines erwachsenen Mannes, eines Knaben von 8 und eines Knaben von 4 Jahren auf demselben Wege und fand, dass der erwähnte Rückstand in allen drei Fällen basisch salpetersaures Wismuthoxyd reducirte und kleine Mengen von Kupferlösung entfärbte, ohne dass jedoch Oxydul in Pulverform ausgeschieden worden wäre.

XIV.

Ueber das Vorkommen von Zucker im Urin gesunder Menschen.

Von

Prof. **Ernst Brücke.**

(Aus d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XXIX.)

Vor einiger Zeit habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass der Urin gesunder Menschen sich mit Kali gekocht tiefer gelb färbt, und kleine Mengen von Wismuthoxyd und Kupferoxyd reducirt. Ich musste es aber zweifelhaft lassen, ob diese Erscheinungen von Zucker herrühren, weil es mir noch nicht gelungen war, denselben nach einer der Methoden, die zu seiner Abscheidung aus dem diabetischen Urin vorgeschrieben sind, auch aus dem gesunden darzustellen. Seitdem habe ich einen wesentlichen Fortschritt gemacht, indem ich Zuckerkali aus dem Urin gesunder Individuen abschied.

Ich erhielt es zuerst aus Urin, den ich bei gewöhnlicher Temperatur in flachen Schalen in der Zugluft eines schlecht schliessenden Fensters eingedunstet hatte. Es wurde erkannt:

1. Daran, dass die gelbliche Lösung, welche die farblos erscheinende Substanz mit destillirtem Wasser gab, sich mit Kali gekocht tief bernsteingelb färbte und den Geruch nach Melasse verbreitete.

2. Dass dieselbe Lösung mit Kali oder einer verdünnten Kupfervitriollösung gekocht schön rothes Kupferoxydul abschied.

3. Dass sie mit Kali und basisch salpetersaurem Wismuthoxyd gekocht das letztere durch Reduction schwärzte.

Ich war indessen mit diesem Erfolge nicht zufrieden. Es war durch denselben noch nicht bewiesen, dass im frisch gelassenen Harn Zucker fertig gebildet vorhanden sei.

Nach den Versuchen des Herrn Edward Schunck, kommt im Urin in wechselnder Menge ein Körper vor, der unter Einwirkung selbst schwacher Säuren, in Zucker und Indigoblau (eventuell Indigroth, Anthranilsäure etc.) zerfällt. Er vergleicht diesen Körper dem in der *Isatis tinctoria* enthaltenen Indican, das so leicht zersetzbar ist, dass Herr Schunck einen eigenen Apparat construiren musste*) um die Lösung möglichst rasch bei gewöhnlicher Temperatur einzudunsten.

Es war also möglich, dass sich Zucker erst während des freiwilligan Verdunstens gebildet hatte. Mein Bestreben war desshalb darauf gerichtet, das Zuckerkali direct aus dem frischgelassenen Harn abzuscheiden, und dies ist mir in der That gelungen. Ich habe nach einander den Harn von neun gesunden männlichen Individuen (sieben Erwachsenen und zwei Knaben) in Arbeit genommen, und in jedem konnte ich Zucker nachweisen. Derselbe war darin in sehr verschiedener Menge enthalten, aber obgleich ich den Harn einiger Individuen mehrmals untersucht habe, so sind meine Versuche doch nicht zahlreich genug,

*) Dies. Journ. LXXIII, 268.

dass ich angeben könnte, unter welchen Umständen mehr, unter welchen weniger Zucker gefunden wird, wenn man auch im voraus vermuthen kann, dass die Qualität und Quantität der eingenommenen Nahrung hier einen ähnlichen Einfluss wie auf den Zuckergehalt des Blutes ausübt.

Ich will desshalb nur noch mein Verfahren beschreiben; da dasselbe weder grossen Zeitaufwand noch besondere Geschicklichkeit verlangt, so wird es gewiss bald dazu benutzt werden, der Zuckerausscheidung des gesunden und kranken Organismus weiter nachzuforschen.

Zuerst versetze ich den Urin mit so viel starkem Weingeist, dass in der Flüssigkeit etwa $^4/_5$ absoluten Alkohols enthalten sind. Der Weingeist muss stark sein, damit man nicht zu viel Flüssigkeit bekommt. Ich bediene mich eines solchen, der 94,3 bis 94,4 Volumprocente eines Alkohols von 0,7951 Dichte bei 12° Réaumur enthält und füge davon 54 C. C. zu je 10 C. C. Harn. Dabei nehme ich gewöhnlich 200 C. C. Harn in Arbeit, aber auch wo mir nur 50 C. C. zu Gebote standen, konnte ich noch Zucker nachweisen. Nachdem gemischt ist, warte ich kurze Zeit, bis der entstehende Niederschlag sich zusammenballt und senkt und filtrire dann in ein Becherglas. Zu dem Filtrat füge ich tropfenweise unter stetem Umrühren nur so viel von einer alkoholischen Kalilösung, dass ein Tropfen der Flüssigkeit auf ein kunstgerecht bereitetes rothes Lakmuspapier geworfen dasselbe eben deutlich und entschieden bläut; dann bringe ich das Ganze wohlbedeckt in ein kaltes Zimmer und lasse es daselbst 24 Stunden stehen.

Am andern Tage giesse man die Flüssigkeit vorsichtig aus und stürze das Becherglas auf Filtrirpapier um, damit dasselbe den Rest rasch aufsauge.

Wenn das Filtrirpapier nichts mehr aufnimmt, so richtet man das Becherglas wieder auf und lässt es stehen bis kein entschiedener Alkoholgeruch mehr vorhanden ist. Man wird hierbei bemerken, dass der Boden und zum Theil auch die Wände des Glases mit einem krystallinischen Ueberzuge bedeckt sind. Diesen löst man in so viel kaltem destillirten Wasser *auf, wie man* eben nöthig hat, um die

oben erwähnten drei Proben anzustellen. Nach meinen bisherigen Erfahrungen enthält der Beschlag am meisten Zuckerkali, wenn er schön büschelförmig krystallinisch ist, so dass die Wand des Becherglases wie eine leicht überfrorene Fensterscheibe aussieht, während grobkörnige oder drusige Massen, die sich bisweilen finden, anderen gleichzeitig ausgeschiedenen Substanzen angehören.

Einmal erhielt ich aus meinem Morgenurin eine dicke grobkörnige sich leicht ablösende Kruste, aber sie enthielt nur wenig Zucker; ein anderes Mal erhielt ich aus meinem Nachmittagsurin einen dünnen Beschlag, der der Glaswand genau das Ansehen einer überfrorenen Fensterscheibe gab und aus lauter festanliegenden, zierlich gebogenen, palmzweigartigen Krystallbüscheln bestand. Dieser enthielt sehr viel Zucker. Aehnliches habe ich in anderen Fällen beobachtet.

Was endlich die Proben selbst anlangt, so kann man sich hier zunächst der Trommer'schen Probe bedienen, denn einerseits habe ich mittelst der Murexidprobe niemals Harnsäure in dem Beschlage finden können, andererseits ist man hier der Ammoniak bildenden Substanzen grösstentheils ledig. Da dies indessen nicht vollständig der Fall ist, so darf man sich mit der Trommer'schen Probe nicht allein begnügen; es ist mir vorgekommen, dass sich das Oxydul oder Oxydulhydrat erst nach längerem Stehen ausschied, und einmal bildete sich beim Erwärmen nur ein geringer blassblaugrüner Niederschlag, der durch Kochen nicht mehr verändert wurde, während die gleich darauf angestellte Kaliprobe durch die schön bernsteingelbe Farbe, welche die Flüssigkeit annahm, zeigte, dass auch dieser Urin nicht frei von Zucker gewesen war. Vorbereiteter Probeflüssigkeiten bediene ich mich nicht, weil sie eine für unseren Zweck überflüssige Complication bilden und allerlei Zufälligkeiten ausgesetzt sind. Ich füge, nachdem ich mit Kalilösung versetzt habe, eine *sehr* verdünnte Kupfervitriollösung tropfenweise so lange hinzu, als sich die gebildete Trübung noch durch Umschütteln wieder auflöst, und erwärme dann.

In Rücksicht auf die Wismuthprobe rathe ich namentlich hinreichend lange zu kochen. Es entwickelt sich beim Erwärmen viel Gas bei einer Temperatur, die weit unter dem Siedepunkte liegt und bei der die Reduction des Wismuthsalzes nicht, oder doch nicht sofort, von Statten geht. Hierdurch darf man sich nicht täuschen lassen. Ich entferne von Zeit zu Zeit das Reagirglas von der Flamme, und wenn sich dann beim Wiederannähern die ersten Zeichen des Stossens bemerklich machen, so sagt mir dies, dass die Flüssigkeit grösstentheils von ihrem Gasgehalt befreit und somit lange genug auf dem Siedpunkt erwärmt gewesen ist.

Was endlich die Kaliprobe anlangt, so ist sie in Rücksicht auf die Färbung keinerlei Zufälligkeiten ausgesetzt und hier, wo man es mit einer wenig gefärbten Flüssigkeit zu thun hat, immer sehr empfindlich; dagegen wird der Geruch meistens durch Nebengerüche verdeckt oder kommt wegen zu geringen Zuckergehaltes nicht gehörig zur Entwicklung. In solchen Fällen habe ich manchmal den von Heller bei Beschreibung der Kaliprobe*) empfohlenen Zusatz von Salpetersäure nützlich gefunden; der Geruch wird zwar dadurch verändert, aber er ist auch jetzt in seiner Art charakteristisch und intensiver.

Der Leser möge entschuldigen, dass ich ein an sich einfaches Verfahren so weitschweifig beschrieben habe; Ausführlichkeit war hier nothwendig. Da der Zucker im gesunden Urin bisher so vielfältig vergeblich gesucht war, wird es Manchen befremden zu hören, dass er nun unmittelbar, ohne vorhergehende Concentration aus dem frischen Urin abgeschieden worden ist, und zwar in einer Verbindung, deren Darstellung man seit vielen Jahren in allen Lehrbüchern zur Isolirung des Zuckers und als Hülfsmittel bei der Harnzuckerprobe empfiehlt. Ich hatte desshalb die Beschreibung meines Verfahrens so einzurichten,

---

*) Archiv für physiolog. und patholog. Chemie und Mikroskopie; redig. von Heller. Jahrg. 1844.

dass Jeder mit Sicherheit darnach arbeiten kann, indem ich sonst fürchten musste, durch meine Publication Anderen vergebliche Arbeit zu machen und zu unnützen Discussionen Veranlassung zu geben.

XV.

Ueber die das Kupferoxyd reducirenden Bestandtheile des Harns.

Die Eigenschaft der Harnsäure, in alkalischer Lösung durch Kupferoxydsalze theilweis unter Bildung von harnsaurem Kupferoxydul zersetzt zu werden, welche Bonnet, Leconte und Berlin (s. dies. Journ. LXXI, 184) beobachteten, haben L. v. Babo und G. Meissner (Henle u. Pfeuffer, Zeitschr. für ration. Med. 3. R. II, 321) einer weitern Prüfung unterworfen, um auf sie eine maassanalytische Bestimmungsmethode der Harnsäure zu gründen.

Wenn eine wässrige Lösung von harnsaurem Kali, die 1 p. C. Harnsäure und darüber enthält, mit Fehling's Kupferlösung kalt gemischt wird, so entsteht meistens sogleich, stets aber beim Erwärmen ein weisser feinpulveriger Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul und die Flüssigkeit entfärbt sich, falls kein Ueberschuss des Kupfersalzes vorhanden ist. Kocht man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag, so findet keine Ausscheidung von Kupferoxydul statt, wenn nicht Kupfersalz überschüssig vorhanden ist; in diesem letztern Falle aber scheidet sich Kupferoxydul aus und ein Theil des harnsauren Oxyduls verschwindet. Das abgeschiedene Kupferoxydul ist flockig und missfarbig wegen des beigemengten harnsauren Salzes.

Erwärmt man die Lösung, welche nur 1—5 pro Mille Harnsäure enthält, mit Fehling's Lösung, so scheidet sich gar kein harnsaures Kupferoxydul ab, sondern nur Kupferoxydul und alle Harnsäure wird zersetzt. Es ist dabei wichtig, dass erst die Kupferlösung bis zum Kochen

gebracht ist, ehe die Harnsäurelösung eingetragen wird, namentlich wenn letztere mehr als $1^1/_2$ pro Mille Säure enthält.

Um die Menge des zur Reduction einer bestimmten Quantität Harnsäure erforderlichen Kupferoxyds zu ermitteln, reicht es nicht aus, die Entfärbung der Flüssigkeit zu beobachten, was sehr schwierig ist, und noch weniger ist es gestattet, sie durch die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls zu bestimmen, weil gewisse im Harn anwesende Substanzen (s. unten) etwas vom Oxydul in Lösung behalten. Aber die Verf. sind indirect zu genügenden Resultaten gelangt, indem sie den Ueberschuss der hinzugefügten Kupfersalzlösung mit Jodkalium und Zinnchlorür rückwärts titrirten. Man verfährt dabei so: in ein bestimmtes Volumen der kochenden Kupferlösung werden gemessene Volumina der Harnsäure eingetragen, so dass erstere in mässigem Ueberschuss bleibt. Nach Abkühlung auf 50° C. setzt man auf 1 C. C. der Fehling'schen Lösung 1 C. C. 10procent. Jodkaliumlösung, darauf Salzsäure in nicht zu grossem Ueberschuss hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mittelst einer auf die Kupferlösung abgestimmten Zinnchlorürlösung aus.

$$(2\dot{C}u\ddot{S} + 2KJ = \dot{C}uJ, J \text{ und } 2\dot{K}\ddot{S}.)$$

Die Versuche zeigten, dass auf 1 Aeq. Harnsäure 1 Aeq. $\dot{C}u$ gebildet wurde, 1 Gewichtstheil Cu entsprach 1,89 Gewichtsth. Harnsäure.

Die bei der Oxydation der Harnsäure durch Kupferoxyd entstehenden Produkte waren Allantoïn, Oxalsäure und Harnstoff, die Zersetzung geschah also zunächst so:

$$C_{10}H_2N_4O_4 + 4\dot{H} + O = \underbrace{C_8H_5N_4O_5}_{\text{Allantoïn.}}, C_2O_3 \text{ und } \dot{H}$$

und ein Theil des Allantoïns wurde weiter zerlegt in Harnstoff und Oxalsäure. Es wurde die kochende alkalische Lösung der Harnsäure (1 p. C. Harnsäure 10 p. C. $\dot{K}\dot{H}$) tropfenweis mit Kupfervitriollösung versetzt, bis der Niederschlag braun fiel; das Filtrat gab nach Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Absättigung mit

Schwefelsäure beim Verdampfen zuerst Krystalle von $\dot{K}\bar{\bar{S}}$, dann von Allantoïn und endlich einen in Nadeln anschiessenden nicht näher untersuchten Körper, während in der Mutterlauge Harnstoff und Oxalsäure durch die bekannten Reactionen nachweisbar waren.

Da nun 1 Aeq. Harnsäure 2 Aeq. Kupferoxyd verlangt, so muss, wenn 1 Aeq. $\dot{C}u\bar{U}r$ dabei sich bildet, also nur die Hälfte der Harnsäure oxydirt werden und zur vollständigen Oxydation von 2 Aeq. $\bar{U}r$ sind 4 Aeq. $\dot{C}u$ erforderlich.

Als die Verf. ihre quantitativen Versuche ausführten, beobachteten sie, dass die Harnsäurelösung schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden und beim Kochen sogleich sich derartig zersetzte, dass die Kupferlösung immer weniger Harnsäure anzeigte, je länger die Harnsäurelösung gestanden hatte. Dieser Umstand ist wohl zu beachten. Sie beobachteten ferner, dass gewisse im Harn anwesende Substanzen, nämlich Kreatin und Kreatinin Kupferoxydul in Lösung erhalten und zwar bleibt alles Oxydul gelöst, wenn eben so viel Kreatin als Harnsäure da ist. Auch das aus der Harnsäure entstehende Produkt wirkt lösend ein, mag es Allantoïn oder vielleicht beim Stehen in der Kälte Uroxansäure sein. Wenn daher bei Ueberschuss von Fehling'scher Lösung im Harn keine Ausscheidung von $\dot{C}u$ eintritt, so folgt daraus noch nicht die Abwesenheit der Harnsäure; man kann vielmehr die geschehene partielle Reduction durch Ferridcyankalium nachweisen. Wenn daher sehr geringe Mengen Harnsäure und viel Kreatin oder Kreatinin vorhanden sind, so zeigt die Kupferlösung keine Ausscheidung von Oxydul; dasselbe geschieht auch wenn statt Harnsäure sehr kleine Mengen Zucker erkannt werden sollen. Befinden sich demnach Harnsäure und Zucker neben einander in Lösung, so können beide nicht durch die Kupferlösung bestimmt werden.

Die Verf. finden ihr oben angegebenes Verfahren zur quantitativen Ermittlung der Harnsäure hinreichend befrie-

digend, da sie mit einem und demselben Harn übereinstimmende Resultate erhielten und sie sich überzeugt hatten, dass weder Harnfarbstoff, noch Kreatin, noch Kreatinin, noch Hippursäure reducirend wirken; nur die im Harn anwesenden flüchtigen Säuren wirken so, aber sie sind in verschwindend kleiner Menge da.

[Da nun aber Brücke dargethan hat, dass jeder normale Harn kleine aber nachweisbare Mengen Zucker enthält (s. d. vorhergehende Abhandl.), so dürfte die vorgeschlagene Harnsäureprobe an ihrer Zuverlässigkeit einbüssen, bis sich ergeben haben wird, dass die Quantität des anwesenden Zuckers eben so verschwindend klein ist als die der flüchtigen Säuren. Anm. d. Red.]

XVI.
Notizen.

1) ***Nachweiss sehr geringer Mengen löslicher Jodmetalle.***

Dazu dienen nach Dr. C. W. Hempel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 260) folgende Verfahren:

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einer fein ausgezogenen Röhre von weissem Glas mit wenig Eisenchlorid und so viel Schwefelsäure versetzt, dass sie farblos ist, hierauf mit sehr wenig (auf 5 C. C. Flüssigkeit etwa 2 Tropfen) eines dünnen Stärkekleisters. Man verschliesst die Röhre und lässt das Amylum absetzen; dieses erscheint dann bei Anwendung eines weissen Hintergrundes

von	0,00001	Grm.	Jod (als KJ)	in 4	C. C.	Wasser braun lila.
„	0,000003	„	„	„ 5	„	„ orange.
„	0,000002	„	„	„ 5	„	„ schwach orange.
„	0,0000003	„	„	„ 0,5	„	„ deutlich rosenroth.
„	0,0000001	„	„	„ 0,5	„	„ schwach rosenroth.
„	0,000001	„	„	„ 2	„	„ stark rosenroth.

Die unterste Schicht Amylum war kaum gefärbt.

Die Erkennung des Jods mittelst Chloroform ist auch sehr leicht. Man vermischt die mit Eisenchlorid und Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit mit Chloroform, schüttelt um und lässt dann das Chloroform in eine fein ausgezogene Glasröhre fliessen, die mittelst eines durchbohrten Korks auf die Flasche gesetzt wird. Es wurden folgende Färbungen des Chloroforms beobachtet

stark violett bei Anwesenheit von 0,0001 Grm. Jod in 200 C. C. Wasser,
stark rosenroth bei Anwesenheit von 0,00001 Grm. Jod in 20 C. C. Wasser,
stark lilarosenroth bei Anwesenheit von 0,000002 Grm. Jod in 3 C. C. Wasser,
stark lilaviolett bei Anwesenheit von 0,000001 Grm. Jod in 3 C. C. Wasser,
deutlich rosenroth bei Anwesenheit von 0,00002 Grm. Jod in 400 C. C. Wasser.

Auch in sehr starker Verdünnung wirkt das Eisenchlorid noch zersetzend auf Jodkalium, denn 0,000004 Grm. Jod in 5 C. C. Wasser wurden noch durch 0,05 C. C. einer sehr stark verdünnten angesäuerten Eisenchloridlösung nachgewiesen. [Dieses steht in Widerspruch mit Mohr's Angabe (s. dies. Joun. LXXIII, 186), es sei denn, dass die Ansäuerung der Eisenchloridlösung einen Unterschied in der Wirkung ausmacht. D. Red.]

---

2) *Analyse des Carminspaths.*

Dieses schon früher (Pogg. Ann. LXXX, 391) von Sandberger beschriebene Mineral, welches nach wiederholten Versuchen (Pogg. Ann. CIII, 345) keinen Gehalt an Wasser und Eisenoxydul und ein spec. Gew. = 4,105 zeigte, ist durch R. Müller genauer analysirt und besteht aus

$$\dot{Pb}_2\ddot{\ddot{A}}s + 5.\ddot{\ddot{F}}e\ddot{\ddot{A}}s$$

in 100 Th.:

			Berechnet.
Bleioxyd	24,55	mit 1,7 O	23,5
Eisenoxyd	30,29	„ 9,0 O	28,1
Arsensäure	48,11	„ 17,1 O	48,5
	103,95		

Die Menge der zur Analyse dieses seltenen Minerals dienenden Substanz war nur gering und den procentigen Ueberschuss erklärt der Experimentator hauptsächlich aus der Mitwägung der Filteraschen.

Das Mineral enthielt geringe Spuren von Phosphorsäure. Die Analyse geschah durch Auflösen in Salzsäure, Behandeln der Lösung mit schwefliger Säure, hierauf mit Schwefelwasserstoff und Fällen des Filtrats mit Schwefelammonium. Das Eisen wurde wie gewöhnlich bestimmt, das Schwefelarsen vom Schwefelblei mittelst Ammoniak geschieden, und nachdem es aus der Lösung mittelst Schwefelsäure wieder ausgefällt war, als solches gewogen. Dass diese mit einem bekannten Fehler behaftete Methode noch einen Ueberschuss im Arsengehalt ausgab, ist bemerkenswerth, da doch hierbei von einer Mitwägung der Filterasche nicht die Rede sein kann.

---

3) *Zur Geschichte des Inosits.*

Zu seinen frühern Mittheilungen (s. dies. Journ. LXX, 489) fügt H. Vohl noch Folgendes (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 330):

Aus Lösungen, die bedeutende Mengen von Inosit enthielten, schieden sich zolllange und mehre Linien dicke Krystalle von der Form des Gypses aus. Dieselben lösen sich in 6 Th. Wasser von $+19^0$ C. und haben ein spec. Gew. = 1,1154 bei $+5^0$ C.; sie enthalten 16—17 p. C. Wasser, also 4 Atome. Wird eine Lösung bei 100^0 abgedampft oder unter 0^0 abgekühlt, so scheidet sich der Inosit wasserfrei aus.

Eine Rotationskraft besitzt der Inosit nicht.

Die Lösung im concentrirtesten Zustande ist nicht syrupartig und der Zersetzung nicht unterworfen, wenn sie ganz rein ist. Sind aber Membrane darin, so bilden sich, wie schon Scherer beobachtet hat, Butter- und Milchsäure.

Mit Chlorkalium und Chlornatrium konnte keine Verbindung erhalten werden.

Der von Cloëtta (s. dies. Journ. LXX, 112) beobachtete grüne Niederschlag in alkoholischer Kupferoxydlösung konnte vom Verf. auch diesmal nicht bestätigt werden, dagegen der gallertartige mit Bleiessig, welcher sich so erhält bei Abschluss der Luft.

Verdünnte Salpetersäure zersetzt den Inosit, wenn die Lösung im Wasserbad eingedampft und einigermaassen concentrirt geworden ist, zu Oxalsäure und einer unkrystallisirbaren Substanz, die nach einiger Zeit als purpurrothe Masse aus der mit kohlensaurem Kalk neutralisirten und eingedampften Flüssigkeit sich ausschied.

Der *Nitroïnosit* gab bei der Analyse folgende Zusammensetzung

		Berechnet.
C	16,08	16,00
H	1,41	1,33
N	18,58	18,66

Formel: $C_{12}H_6(NO_4)_6O_{12}$.

Er krystallisirt aus Alkohol in schönen Rhomboëdern, ist in Wasser unlöslich und feucht und trocken sehr luftbeständig. Er eignet sich sehr gut als Zündmasse.

Versuche des Verf., aus concentrirter Milchzuckerlösung bei 200° C., aus Traubenzucker oder Mannit den Inosit darzustellen, hatten keinen Erfolg.

---

4) *Umwandlung der aus Fleisch gewonnenen in die gewöhnliche Milchsäure.*

Die Verschiedenheit, welche die beiden Milchsäuren in ihren Salzen darbieten, können nicht wohl von fremden Beimengungen veranlasst sein und man hat daher beide als zwei verschiedene isomere, oder wie Strecker annimmt, polymere Säuren zu betrachten. Die freien Säuren indess bieten grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und sonstigen physikalischen Eigenschaften dar, und Strecker hat versucht, sie in einander umzuwandeln (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 313). Dies ist ihm

auch insofern gelungen, als er die Fleischmilchsäure in gewöhnliche überführen konnte, aber nicht umgekehrt.

Die aus dem fleischmilchsauren Zinkoxyd, $\dot{Z}nC_6H_5O_5 + 2\dot{H}$, vermittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wurde im Wasserbade zum Syrup verdampft und längere Zeit bei 130—140° C. erhalten. Der erstarrte Rückstand verhielt sich wie wasserfreie Milchsäure und gab nach längerem Kochen mit Zinkoxyd und Wasser farblose harte Krystalle, die schwer in kaltem Wasser und nicht in Alkohol löslich waren, sich also von dem ursprünglich angewandten fleischmilchsauren Zinkoxyd unterschieden.

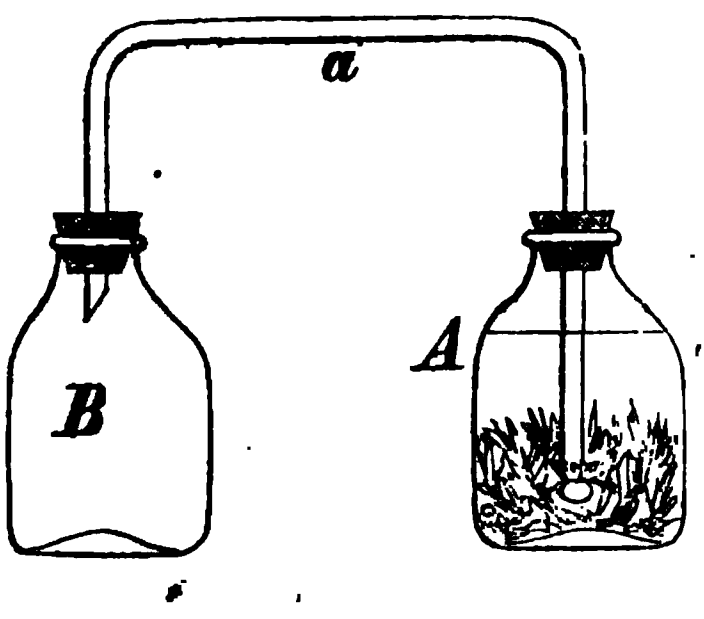
Die Krystalle verloren bei 100° 18,1 p. C. Wasser und lösten sich in 53 Th. Wasser von + 15° C., sie verhielten sich also ganz wie das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure.

Die Umwandlung geschah also durch Vermittelung des Anhydrids und man muss, da einbasige Säuren nicht wasserfrei durch blosses Erhitzen zu werden pflegen, annehmen, dass in der Wärme die Fleischmilchsäure ihr Atom verdoppelt und hierauf sogleich in das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure übergeht.

---

5) *Untersuchung der Tabake auf ihren Gehalt an Nicotin.*

Einen sehr einfachen Extractionsapparat für die Ausziehung des Nicotins mittelst Aether empfiehlt Dr. J. Schiel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 257).



Der in *A* befindliche zerschnittene Tabak wird mit ammoniakhaltigem Aether digerirt, während *A* in kaltem Wasser steht. Nach einiger Zeit setzt man *A* in warmes und *B* in kaltes Wasser, dann treibt der Aetherdampf die Lösung aus *A* durch das mit einem wollenen Läppchen verbundene Rohr *a* nach *B*. Wird nun

B in warmes und *A* in kaltes Wasser gestellt, so destillirt der Aether zurück und die Operation beginnt von Neuem. Das allmählich nach *B* übergegangene und hier verbleibende Nicotin kann durch Titriren bestimmt werden. Es ist rathsam, bevor die beiden Flaschen durch die dichtschliessenden Korke verbunden werden, aus *B* die Luft so viel als möglich durch Aetherdampf auszutreiben.

---

6) *Darstellung des Acetamids aus essigsaurem Ammoniak.*

Diese bisher nicht beobachtete Darstellung des Acetamids geht nach Dr. Kündig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 277) leicht von Statten, wenn das essigsaure Ammoniak der Destillation unterworfen wird. Bei 160° bleibt, nachdem anfangs viel Ammoniak entwichen, das Thermometer längere Zeit constant und es geht eine saure, nicht krystallisirbare Flüssigkeit über — wahrscheinlich das saure essigsaure Ammoniak. Ueber 160° destillirt Acetamid mit über und erstarrt theilweis schon im Kühlrohr und bei 190° geht fast reines Acetamid über. Das Thermometer stieg nie über 218°, während Buckton und Hofmann den über 260° übergehenden Antheil als reines Acetamid beschrieben.

Der Siedepunkt, corrigirt, ist 222°, übereinstimmend mit Dumas, Malaguti und Leblanc, nicht wie einige Lehrbücher fälschlich angeben 121°.

Die Ausbeute nach obiger Methode ist eben so gross, als wenn eine Lösung krystallisirter Essigsäure in absolutem Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt und längere Zeit bei 100° erhalten wird. Dagegen erhält man die reichste Ausbeute, wenn man trocknes Ammoniakgas einige Stunden durch Eisessig leitet und anfänglich das Gefäss abkühlt, dann bis zu beginnendem Sieden erhitzt, während ein aufsteigendes Kühlrohr daran befestigt ist, und schliesslich destillirt. Auf diese Art wird $^1/_4$ des Eisessigs in Acetamid verwandelt.

XVII.

Versuche über die chemische Einwirkung von Wasser, Kohlensäure, Ammonsalzen etc. auf einige Gesteine und Erdarten.

Von

Dr. **Theodor Dietrich.**

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verf.)

Der Zweck vorliegender Arbeit war der, durch Versuche einen Beitrag zur Kenntniss darüber zu liefern: „Wieviel und welche von den unorganischen Bestandtheilen der Erde und einiger Gesteine durch die Einwirkung der genannten Agentien löslich werden.“ Bevor ich meine Versuche vorlege, stelle ich die Resultate, welche Chemiker aus darauf bezüglichen Arbeiten erhalten und der Oeffentlichkeit übergeben haben, zusammen.

Ueber das Lösungsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers hat Struve sehr schätzenswerthe und umfassende Versuche angestellt. Er theilt in seinem Buche: „Ueber die Nachbildung der natürlichen Heilquellen,“ 2. Heft, S. 24, mit, dass, als er mit Kohlensäure gesättigtes Wasser unter gleichzeitigem Drucke auf Pulver von Basalt, Klingstein, Gneiss, Granit, Thonschiefer und Porphyr einwirken liess, dieses hauptsächlich kohlensaures Natron und kohlensauren Kalk, dabei aber auch kleine Mengen von Kieselerde, Kochsalz, schwefelsaurem Natron und Kali, kohlensaurer Talkerde, und aus Gneiss, Granit und Thonschiefer auch kleine Mengen Chlorkalium auszog. Bei Behandlung von Pulver des bei Bilin vorkommenden Klingsteins mit kohlensäurehaltigem, bei 3 Atmosphären Druck gesättigtem Wasser (S. 47 ebendas.) erhielt er eine Auflösung, die in 16 Unzen enthielt:

Kohlensaures Natron	21,974	Grane.
Kochsalz	1,963	„
Schwefelsaures Kali	1,670	„
Schwefelsaures Natron	4,859	„
Kohlensaure Kalkerde	4,480	„
Kohlensaure Talkerde	1,126	„
Kieselerde	0,512	„

Ausserdem fanden sich Spuren von Strontianerde, Phosphorsäure und Mangan darin. Bei der Untersuchung über die Bildung des Bitterwassers von Saidschütz und Püllna fand er (S. 35), dass sich dasselbe aus dem dortigen Mergel, welcher aus verwittertem Basalt, Klingstein, kohlensaurem Kalke und Gyps besteht, und reinem Wasser erzeuge, indem sich die im Basalt und Klingstein enthaltenen alkalischen Salze mit Gyps unter Mitwirkung von Wasser in schwefelsaure Alkalien umsetzen. Bei einem directen Versuche erhielt Struve durch Digestion eines Pfundes geschlämmten Klingsteins mit Gyps unter Mitwirkung von Wasser in der Wärme nahe 1 Unze schwefelsauren Natrons. Derselbe sagt ferner (S. 55), dass bei der Zersetzung dieses Mergels eine Entwicklung von Kohlensäure dadurch zu Stande kommt, dass durch Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Thonerdesilicat ein Kalkthonerdesilicat gebildet gebildet wird. Ferner haben W. B. und R. E. Rogers Versuche über die Zersetzung und Auflösung von Mineralien durch reines kohlensäurehaltiges Wasser dargestellt. (*Americ. Journ. of Sciences a. Arts, May* 1848). Sie brachten 5—10 Grains des gepulverten Minerals auf ein reines Filter und süssten mit destillirtem Wasser aus, trockneten die ablaufende Flüssigkeit auf einem Platinbleche ein und untersuchten den Rückstand. Zugleich wurden aber 40 Grains derselben Mineralien mit 10 Cubikzoll destillirten Wassers oder bei 60° (F?) mit Kohlensäure gesättigtem Wasser in Flaschen von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Es wurde dazu eine grosse Anzahl von Mineralien und Gebirgsarten verwendet. Bei der ersteren Behandlung wurden die meisten durch reines Wasser angegriffen. Bei der zweiten Methode reichte eine Behandlung mit kohlensaurem Wasser während 48 Stunden und mit destillirtem Wasser während einer Woche oft schon hin, um so viel Material in Lösung zu gewinnen, als zur Anstellung einer quantitativen Analyse desselben nöthig war. Hornblende, Actinolith, Epidot, Chlorit, Serpentin und Feldspath, sowie mehrere andere Mineralien, gaben 0,4 bis 0,1 ihrer angewendeten Masse in Auflösung ab, bestehend in Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde und Alkalien; so lieferte Hornblende 40 Grane bei

15° mit kohlensaurem Wasser 48 Stunden digerirt, 0,08 Gr. Kieselerde, 0,05 Gr. Eisenoxyd, 0,13 Gr. Kalkerde, 0,95 Gr. Talkerde und eine Spur Mangan. Die meisten der Mineralien, in einem Achatmörser mit Wasser zerrieben, gaben eine bestimmte alkalische Reaction. Talk- und Kalktalksilicate wurden am leichtesten angegriffen. Wie Wasser, unterstützt von Wärme und Druck, zersetzend und lösend auf Mineralien einwirkt, hat Forchhammer bei der Untersuchung des Geiserwassers nachgewiesen (Poggend. Annal. Bd. XXXV, S. 347). Es finden sich nämlich in dem Wasser dieser heissen Quelle die Bestandtheile der Natronfeldspathe und Magnesiasilicate wieder, welche die Gemengtheile der vulkanischen Gesteine bilden, die jenes durchbricht. Dass unter Einfluss von Wasser und Luft Alkalien im Basalte in kohlensaure umgesetzt und somit löslich werden, zeigt die von Bensch mitgetheilte Beobachtung (Liebig-Kopp's Jahresber. 1854), dass mit Wasser fein zerriebener Basalt nach mehreren Monaten erhärtete und beim Aussetzen an die Luft eine Efflorescenz von kohlensaurem Kali (Natron?) zeigte.

G. Bischof hat directe Versuche über die Löslichkeit der kohlensauren Kalkerde als Kreide, der Talkerde und des phosphorsauren Kalks angestellt. Er leitete Kohlensäure in mit Wasser und Kreide gefüllte Bütten und fand in 10000 Theilen Wasser nach einstündigem Durchleiten 11,15 Th., nach zweistündigem Durchleiten 9,10 Th., und nach dreistündigem Durchleiten 10,11 Th. neutralen kohlensauren Kalk gelöst. Bei der Thonerde fand derselbe nach 24stündigem Durchleiten der Kohlensäure in 10000 Th. Wasser im Mittel zweier Versuche 13,465 Th. neutrale kohlensaure Magnesia. Demnach ist das Magnesiacarbonat etwas löslicher, als das Kalkcarbonat. Weiter sagt aber Bischof (physikalisch. u. chem. Geologie, II. Bd., S. 1136), dass kohlensäurehaltiges Wasser aus einem Gemenge von kohlensaurer Kalk- und Talkerde letztere mehr löst, dagegen aus einer Verbindung derselben, selbst wenn die Talkerde vorherrscht, immer mehr Kalkerde löst. 1 Th. Apatit löste sich nach starkem Schütteln in 96570 Th. mit Kohlensäure gesättigtem Wasser.

Ausserdem fanden sich Spuren de Wirkung der Phosphorsäure und Mangan darin. olgendes bekannt über die Bildung des Bitterwas- ville lässt sich Pülna fand er (S. 35), dass s Ammoniak aus hygen Mergel, welcher aus v und Talkerde auskohlensaurem Kalke und C m begleitenden Maerzeuge, indem sich di itze löst das salpetertenen alkalischen Sal ikcarbonat unter Ent-Wasser in schwefel mmoniak auf. Der freie ten Versuche erhi schon in der Kälte durch geschlämmten L ebig-Kopp's Jahresber. d. Ch., Wasser in de htinger über die Zersetzbarkeit Derselbe s cate durch Ammonsalze Versuche Mergels der Cemie, Bd. CII, pag. 358.) Er Stande nste gepulverten Mineralien 14 Tage K cher Temperatur mit Ammoniaksalzlö- ung. Stilbit und Hornblende behandelte er Lösung, welche auf 20 Th. Wasser

saures Ammoniak enthielt; dieselbe hatte 0,009 Gr. Stilbit, 0,011 Gr. Kalk und von 2,860 de 0,029 Gr. Talkerde. Von 2,996 Gr. Chlorit, mit einer Lösung von Chlorammonium digerirt en 0,0051 Gr. Talkerde und von Granaten bei Behandlung eine deutlich erkennbare Spur Kalkost worden. Analcim und Feldspath gaben an Lösung von kohlensaurem Ammoniak alkalisch reae fixe Stoffe ab, in welchen beim Feldspath mittelst chlorid 0,001 Gr. Kali bestimmt wurde.

Die Auflöslichkeit künstlicher Silicate, nämlich von assorten ist schon von Scheele und Lavoisier darn worden. Pelouze hat eine Reihe von Versuchen röffentlicht, welche zeigen, dass gepulvertes Glas an Wasser beim Kochen ziemlich viel abgiebt. Ein solches verlor bei längerem Kochen 10 p. C. seines Gewichts; ein anderes zeigte, dass 34 p. C. zersetzt worden waren. Mit kaltem Wasser geschüttelt, lösten sich davon 2—3 p. C.

Endlich geben die Untersuchungen verwitterter und frisc steine einigen Aufschluss über die Vorgänge bei itterung, einigen Anhalt darüber, was für Be-

standtheile und wie viel derselben durch den Einfluss der Atmosphäre, des Wassers und der Wärme löslich und fortgeführt werden. Besonders hat Ebelmen in dieser Beziehung schätzbare Untersuchungen angestellt, so mit Basalt von Linz am Rhein. Derselbe enthielt, wenn man die Bestandtheile desselben unter der Voraussetzung, dass Thonerde bei der Verwitterung in unveränderlicher Menge bleibt, auf 100 Theile Thonerde berechnet:

	Im frischen Zustande.	Im verwitterten Zustande.
Thonerde	100	100
Kieselsäure	283	228
Eisen- u. Manganoxydul	80	78
Talkerde	39	29
Kalkerde	63	43
Natron	22,2	7,4
Kali	7,4	2,6
Wasser	15	35

Während der Verwitterung sind die Bestandtheile in folgenden Verhältnissen fortgeführt worden: Kieselsäure 55, Kalkerde 20, Talkerde 10, Eisenoxydul 2, Natron 14,8, Kali 4,8. Ein Dolerit enthielt auf 100 Theile Thonerde berechnet:

	Im frischen Zustande.	Im verwitterten Zustande.
Thonerde	100	100
Kieselerde	325	212
Eisen- u. Manganoxydul	109	109
Talkerde	17	14
Kalkerde	36	5
Alkalien	33	14
Wasser	11	43

Derselbe hat also durch die Verwitterung verloren mehr als $^1/_3$ der Kieselsäure, $^5/_6$ der Kalkerde, $^1/_2$ des Alkalis.

Struve hat die drei folgenden Gebirgsarten im frischen und verwitterten Zustande auf den relativen Gehalt an Kali und Natron untersucht. Er fand im

	Kali.	Natron.
Phonolit vom Rothenberge im frischen Zust.	3,45	9,70
„ „ im verwitt. „	5,44	3,26
Phonolith anderen Fundorts im frischen Zust.	3,10	6,68
„ „ im verwitt. „	6,68	3,80
Basalt im frischen Zustande	1,35	7,35
„ im verwitterten Zustande	2,62	2,31

Die Abnahme des Natron- und die relative Zunahme des Kaligehaltes (bemerkt Bischof in s. chem. u. phys. Geologie I, 406) zeigen deutlich, dass das Natron durch die Verwitterung in bei weitem grösserer Menge, als das Kali fortgeführt wird. Es fragt sich sogar, ob Kali überhaupt fortgeführt worden ist.

Im Allgemeinen ersieht man aus diesen angeführten Ergebnissen, dass in der Natur hauptsächlich die Kohlensäure das die Gesteine zersetzende Agens ist, und in Verbindung mit Wasser die zersetzten Bestandtheile löst und wegführt. Anderseits ergiebt sich, dass es besonders die Silicate der Alkalien und der alkalischen Erden sind, welche am leichtesten zersetzt und gelöst werden. Wenn nun wohl die Kohlensäure immer das hauptsächlichste Lösungsmittel für die Bestandtheile der Gesteine sein wird, so ist es doch von Werth und Wichtigkeit für den Ackerbau, die Wirkung der in der Natur weniger verbreiteten, oft aber als Düngungsmittel der Felder verwendeten Stoffe kennen und schätzen zu lernen. In nachstehenden Versuchen sind daher im Vergleich zu reinem und kohlensäurehaltigem Wasser auch Lösungen von kohlensaurem Ammoniak und schwefelsaurem Ammoniak und zwar in reinem Wasser oder in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst, als Zersetzungs- und Lösungsmittel verwendet worden. Ausserdem kamen in Verbindung mit Wasser, Aetzkalk und kohlensaurer Kalk zur Einwirkung auf Erden und Gesteine.

Letztere waren folgende:

1) *Lehmboden*, Dilluvialboden aus der Nähe Tharands, humushaltig.

2) *Derselbe* in *geglühtem* Zustande.

3) *Thonsteinporphyr*, aus der Nähe Tharands, äusserlich etwas verwittert, im Inneren der Stücke frisch erscheinend.

4) *Basalt* aus der Nähe Tharands, frisch gebrochen, von mittlerem Korne.

5) *Kaliglimmer* aus Freiberg.

6) *Phosphorit* aus Amberg.

7) *Verwitterungsboden* der *Grauwacke.*

8) „ des *Gneisses.*

9) „ des *Rothliegenden.*

Um später nicht mit beschwerlichem Filtriren der Lösungen kämpfen zu müssen, sind diese Materialien nur gröblich gepulvert und durch Schlämmen von dem feinsten Pulver befreit worden. Vor ihrer Anwendung wurde in allen, ausser in 7, 8, und 9 das Lösliche durch Auswaschen mit reinem Wasser entfernt und das so vorbereitete Material bei 1 bis 6 zu je 200 Grm. in geräumigen Flaschen mit 9 verschiedenen Flüssigkeiten behandelt; 5 Portionen erhielten je 150 Grm. destillirtes Wasser, 4 Portionen kohlensäurehaltiges Wasser und von den ersteren sowohl, als auch von den letzteren erhielt je eine derselben keinen Zusatz, je eine 1 p. C. des angewendeten Materials anderthalb kohlensaures Ammon, je eine ebenfalls 1 p. C. schwefelsaures Ammon, je eine 2 p. C. reinen kohlensauren Kalk und die fünfte Portion mit destillirtem Wasser 1 p. C. reinen Aetzkalk. Die drei Verwitterungsboden 7, 8, und 9 wurden nur zu je 30 Grm. mit nur 4 verschiedenen Flüssigkeiten behandelt und zwar 1) mit 80 Grm. destillirtem Wasser und 2) mit 80 Grm. destillirtem Wasser und 1 p. C. des Materials anderthalb kohlensauren Ammon, 3) mit 80 Grm. desselben Wassers und 1 p. C. Aetzkalk. 4) mit 80 Grm. kohlensäurehaltigem Wasser. Die Flaschen wurden verkorkt, öfters umgeschüttelt und das Material aller 14 Tage der Luft dadurch ausgesetzt, dass die Flaschen geöffnet und umgekehrt wurden; die Flaschen waren geräumig genug, dass dabei ein Ausfliessen vermieden wurde, während die abgesetzte Substanz mit der Luft in Berührung kam. Das kohlensäurehaltige Wasser wurde beim Beginn der Versuche zu gleicher Stärke verwendet und war durch Einleiten gewaschener Kohlensäure in destillirtes Wasser bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden. Später wurde die Kohlensäure durch Einleiten in die betreffenden Flaschen viermal erneuert. Diese letztere Methode ist aber, wie ich später bemerkt habe, zu vergleichenden Versuchen unzulänglich, denn das Maass der Kohlensäure wird trotz angestrebter Gleichmässigkeit in den meisten Fällen ein ungleiches. Nach Verlauf von 3 Monaten wurden die erhaltenen Lösungen abfiltrirt, mit überall gleichen Mengen Wassers nachgewaschen, in kleinen

Schalen verdampft, durch gelindes Erhitzen die rückständigen Ammonsalze verflüchtigt und die fixen Rückstände gewogen. Ueber die Löslichkeit des Glases der verwendeten Flaschen in denselben Flüssigkeiten stellte ich gleichzeitig und in derselben Weise Versuche an. Die gelösten Mengen waren aber unwägbar.

Die Zahlen in nachstehenden Uebersichten (S. Tabelle I. u. II.) zeigen, welche Mengen löslicher Stoffe durch die verschiedenen Lösungsmittel innerhalb der drei Monate erzeugt worden sind.

Eine Vergleichung vorstehender Zahlen zeigt, dass die Summe der löslichen Stoffe in dem geglühten Boden eine grössere war, dass besonders die Alkalien in letzterm in bedeutender Menge löslich geworden waren; denn sie betrugen in diesem durchschnittlich 80 p. C., im humushaltigen aber ungefähr nur 10 p. C. der Summe der löslichen Stoffe. Fast unlöslich ist bei dem Glühen Eisenoxyd und Thonerde geworden, denn hiervon sind im geglühten Boden nur Spuren gelöst worden, während ihre Menge bei dem humushaltigen einen beträchtlichen Theil ausmacht. Im humushaltigen Boden sind Kalk- und Talkerde jedenfalls theilweise als humussaure Salze vorhanden gewesen und als solche gelöst worden. In dieser Verbindung scheinen die alkalischen Erden durch kohlensaures Ammon gelöst zu werden, denn in beiden vorliegenden Fällen sind dieselben in grösserer Menge gelöst worden. als durch Wasser und bezüglich kohlensäurehaltiges Wasser allein. Ferner sind die in der Tabelle III. u. IV. aufgeführten Substanzen gelöst worden.

Die bei dem Glimmer, sowie die bei den Verwitterungsbodenarten (7, 8, 9) erhaltenen Resultate werden nur in einer allgemeinen Uebersicht weiter unten erwähnt werden, da bei denselben nur die Summen der gelösten Stoffe bestimmt wurden.

Bei dem Phosphorit kommen ausser den angeführten Lösungsmitteln noch zwei andere hinzu, nämlich 1) 150 Grm. destillirtes Wasser mit 2 p. C. des Phosphorits anderthalb kohlensaurem Ammon und 2) 150 Grm. destillirtes Wasser mit 1 p. C. salpetersaurem Natron. Neben

	schwefelsaures Ammon und destillirt. kohlensäurehlt. Wasser	
	Grm.	Grm.
	0,288	0,430
	0,001	0,007
	0,021	0,025
alk.	0,151	0,264
kerde.	0,084	0,096
alien.	0,031	0,038

	schwefelsaures Ammon und destillirtes kohlensäurehlt. Wasser	
	Grm.	Grm.
	0,322	0,356
	Spur.	Spur.
	Spur.	Spur.
Kalk.	0,143	0,154
kerde.	0,057	0,069
Kali.	0,045	0,050
tron.	0,064	0,078

	schwefelsaures Ammon und destillirtes kohlensäurehlt. Wasser.	
	Grm.	Grm.
	0,254	0,267
	0,002	0,003
	0,008	0,010
Kalk.	0,196	0,189
kerde.	0,015	0,022
	0,024	0,029

	schwefelsaures Ammon und destillirt kohlensäurehlt. Wasser.	
	Grm.	Grm.
	0,877	1,284
	0,011	0,017
	0,003	0,050
kerde.	0,091	0,109
kerde.	0,089	0,095
Kali.	0,185	0,311
tron.	0,484	0,690
	0,0999	0,1779
	0,2115	0,3015

	Alkalische Erden als kohlens. Salze berechnet:					Alkalien als Chlorverbindungen berechn.				
in Summa.*)	beim Porphyr.	Basalt.	humushlt. Lehmboden	geglühten Lehmboden.	in Summa.	beim Porphyr.	Basalt.	humushlt. Lehmboden.	geglühten Lehmboden.	in Summa.
Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm	Grm.	Grm.	Grm.
0,212	0,011	0,005	0,027	0,052	0,095	—	—	0,0022	0,0380	0,0402
0,676	0,018	0,019	0,035	0,119	0,191	0,0100	0,2800	0,0044	0,0500	0,3444
0,759	0,023	0,002	0,043	0,004	0,072	0,0050	0,5610	0,0154	0,0580	0,6394
1,066	0,030	0,037	0,089	0,043	0,199	0,0150	0,6680	0,0187	0,0920	0,7937
1,994	0,154	0,130	0,162	0,145	0,591	0,0240	0,5580	0,0290	0,0720	0,6830
2,685	0,154	0,146	0,261	0,162	0,723	0,0290	0,8450	0,0310	0,1070	1,0120
—	—	—	—	—	—	0,0090	0,1140	0,0220	0,0240	0,1690
—	—	—	—	—	—	—	0,0570	0,0140	0,0290	0,1000
—	—	—	—	—	—	0,0110	0,1540	0,0230	0,0250	0,2130

r Betracht.

der Summe der gelösten Stoffe wurden nur die in diesen enthaltenen Mengen an Phosphorsäure bestimmt. Es wurde erhalten:

	Fester Rückst.	Darunter Phosphors.
	Grm.	Grm.
durch destillirtes Wasser	0,032	Spur
„ kohlensäurehaltiges Wasser	0,075	0,0019
„ destill. Wasser u. kohlens. Ammon (1 p. C.)	0,035	0,0052
„ kohlensäurehalt. Wasser und kohlensaures Ammon (1 p. C.)	0,050	0,0032
„ destillirtes Wasser und schwefels. Ammon	0,203	0,0006
„ kohlensäurehalt. Wasser und schwefelsaur. Ammon	0,292	?
„ destill. Wasser u. kohlens. Ammon (1 p. C.)	0,092	0,0128
„ „ „ und salpetersaures Natron	—	0,0026

Die zweite Zahlenreihe zeigt, dass das kohlensaure Ammon am stärksten zersetzend und lösend auf den Phosphorit eingewirkt hat. Demnach scheint sich dasselbe ebenso mit dem natürlichen, wie mit dem künstlich dargestellten basischen phosphorsauren Kalk in kohlensauren Kalk und phosphorsaures Ammon umzusetzen.

Durch die Einwirkung des Aetzkalks und kohlensauren Kalks sind in den Gesteinen und Erden Alkalien löslich geworden, deren Mengen hier eine Zusammenstellung finden mögen.

Es wurden Alkalien erhalten: (als Chlorverbindung)

	durch: Aetzkalk	kohlens. Kalk und destillirtes Wasser.	kohlens. Kalk und kohlensäureh. Wasser.
	Grm.	Grm.	Grm.
bei dem Basalt	0,114	0,057	0,154
„ „ Porphyr	0,009	Spur	0,011
„ „ humushaltigen Lehmboden	0,022	0,014	0,023
„ „ geglüht. Lehmboden	0,024	0,029	0,025
„ „ Gneissboden	0,010	—	—
„ „ Grauwackebod.	0,025	—	—
„ „ Boden d. Rothliegenden	0,021	—	—

Um die gewonnenen Resultate einer nähern Betrachtung zu unterwerfen, bringe ich dieselben in nachstehende übersichtliche Zusammenstellung. (S. Tabelle V.)

Hiernach wird es nun leichter sein, die Beziehungen, in welchen die angewendeten Lösungsmittel zu den Gesteinen und *Erden stehen*, aufzusuchen.

Die dem *destillirten Wasser* zugeschriebene Wirkung ist wohl in Wirklichkeit theilweise der Atmosphäre beizulegen. Dieselbe war auf Basalt eine sehr geringe, auf Porphyr und Glimmer eine nicht unbeträchtliche und in noch höherem Grade hat das destillirte Wasser Einfluss auf die Bodenarten ausgeübt. In letzterem befinden sich deren Bestandtheile in einem Zustande, in welchem sie geneigter sind durch Wasser (und Luft) zersetzt und gelöst zu werden. Auffallend ist es, dass durch destillirtes Wasser in denselben mehr alkalische Erden, als Alkalien gelöst wurden, — ein Verhältniss, welches aber fast immer in den wässerigen Auszügen von Bodenarten statt hat und wahrscheinlich darin bedingt ist, dass die alkalischen Salze mit dem Silicate der Thonerde, wenn erstere in geringer Menge vorhanden, sehr schwer zersetzbare und schwer lösliche Doppelverbindungen bilden, während die Salze der alkalischen Erden nicht so fest oder gar nicht gebunden sind.

Bedeutend wichtiger ist die Wirkung des *kohlensäurehaltigen Wassers* gewesen und die Menge der durch dasselbe gelösten Mineralstoffe beträgt in den meisten Fällen über das Doppelte von der durch reines Wasser erhaltenen Menge. Die Lehmboden und der Porphyr haben vorzüglich alkalische Erden, Basalt hat vorzüglich Alkalien an das kohlensäurehaltige Wasser abgegeben, denn bei Letzterem besteht die Summe der gelösten Stoffe zu $^5/_6$ Theil aus Alkalien, dagegen ist die Menge der gelösten alkalischen Erden darin sehr gering. Die Menge derselben verhält sich zu der der Alkalien fast wie **1 : 13.** Wenn die Silicate der Kalk- und Talkerde vielleicht anfänglich zersetzt und diese alkalischen Erden als Bicarbonate gelöst waren, so werden sie sich später wieder als einfache Carbonate ausgeschieden haben, denn wenn die Bicarbonate derselben bei Gegenwart von Wasser mit leicht zersetzbaren alkalischen Silicaten, wie die des Basalts, in Berührung kommen, so werden sich diese mit ersteren in kohlensaures Alkali und einfaches Kalk- und Talkerdecarbonat unter Ausscheiduag von Kieselerde umsetzen.

Das *kohlensaure Ammon* hat entschieden zersetzende

und lösende Wirkung auf die Bestandtheile der Erden und Gesteine, besonders auf deren alkalische Salze geäussert, welche letztere durch die Einwirkung dieses Ammonsalzes durch Entbindung von Ammoniak und Ausscheidung von Kieselerde in Carbonate übergegangen sind. Die im Basalt enthaltenen Silicate der Alkalien sind in noch grösserer Menge durch kohlensaures Ammon, als durch kohlensäurehaltiges Wasser zersetzt und gelöst worden.

Das *schwefelsaure Ammon* hat unter den angewendeten Lösungsmitteln die am meisten zersetzende Wirkung gezeigt und dieselbe hat sich nicht allein auf die Salze der Alkalien, sondern auch auf die alkalischen Erden erstreckt. Die durch dasselbe löslich gewordenenen Alkalien und alkalischen Erden fanden sich als schwefelsaure Salze vor. Die aus dem Basalte erzeugte Menge der schwefelsauren Alkalien übertrifft bei weitem die der schwefelsauren Kalk- und Talkerde; sie betragen reichlich das Dreifache bei den übrigen Materialien, überwiegen dagegen die alkalischen Erden in den erhaltenen Rückständen. Zieht man beim Basalt die Wirkung des schwefelsauren Ammons auf die Alkalien allein in Betracht und vergleicht sie mit der des kohlensauren Ammons, so ergiebt sich, dass dieselben fast gleich gewesen sind und zwar haben beide Ammonsalze Kali und Natron in gleichen Verhältnissen löslich gemacht. In vorliegenden Fällen verhält sich das gelöste Kali zum gelösten Natron wie 1 : 2. Bei einer Analyse des verwendeten Basalts wurden durch Aufschliessen mit Fluorwasserstoffsäure 1,42 p. C. Kali und 4,52 p. C. Natron erhalten, welche sich verhalten wie 1 : 3,18. Es ist auffallend, dass in obigen Fällen die Menge des Natrons dem Kali gegenüber nicht grösser ist, da man doch aus zahlreichen Wasseranalysen der Quellen und Bäche ersieht, dass die Löslichkeit des Natrons bei weitem grösser ist, als die des Kalis. Dasselbe Verhältniss zeigt auch die oben citirte Analyse von frischem und verwittertem Basalt. Der Umstand, dass fast genau dasselbe obige Verhältniss in den durch die übrigen Lösungsmittel erhaltenen Alkalien statt hat, giebt mir aber die Gewissheit, dass sich nicht unbewusst ein Irrthum eingeschlichen hat.

Die gemeinschaftliche Einwirkung der *Ammonsalze* und *Kohlensäure* hat allerdings in allen Fällen den Ammonsalzen allein gegenüber, eine beträchtliche Erhöhung der gelösten Stoffe hervorgebracht, diese entsprechen aber in den meisten Fällen nicht der Summe der durch Kohlensäure allein und Ammonsalze allein erzielten Mengen. Die mangelhafte Methode, die Kohlensäure gleichmässig einzuleiten und die daher wahrscheinlich zur Einwirkung gekommenen ungleichen Mengen Kohlensäure mögen die Ursache des unerwarteten Resultats sein.

Die mit *Aetzkalk* behandelten Substanzen waren äusserlich schon so verändert, dass eine kräftige Einwirkung vermuthet werden konnte. Die mit Aetzkalk digerirten Gesteins- und Erdmassen waren nämlich nach Verlauf der Digestion zu einem bedeutend grösseren Volumen, als sie beim Beginn der Versuche einnahmen, erweitert, so dass dasselbe bei dem humushaltigen Lehmboden ungefähr das Dreifache, bei den übrigen Substanzen das Doppelte von dem ursprünglichen betrug; nur das Volumen des humusfreien Lehmbodens zeigte keine sichtbare Erweiterung. Neben der angeführten Erweiterung des Volumens hatte auch eine Absorption des anfänglich zugesetzten Wassers zum grössten Theile stattgefunden. Bei Beendigung der Digestion filtrirten bei dem humushaltigen Lehmboden von den hinzugefügten **150** C. C. nur **35** C. C. ab, während die aus den Flaschen, welche keinen Aetzkalk enthielten, abfiltrirten Lösungen durchschnittlich **100** bis **110** C. C. betrugen. Die Erweiterung des Volumens in vorliegenden Fällen scheint demnach durch die Absorption von Wasser und vermuthlich diese durch Bildung eines Kalk-Thonerdesilicats bedingt worden zu sein. Die Wirkung des Aetzkalks äusserte sich ferner, in der Zersetzung der alkalischen Silicate. Während durch destillirtes Wasser allein im Porphyr und im Basalt nur Spuren, beim humushaltigen Lehmboden nur **2** Milligrm. Alkalien löslich geworden waren, betrugen deren Mengen, welche durch Aetzkalk entbunden worden, beim Porphyr **9**, beim Basalt aber **114**, beim Lehmboden **22** Milligrm. Ein Widerspruch bietet sich bei der Betrachtung der Wirkung des Kalks auf den

geglühten Lehmboden dar; hier ist nämlich durch Aetzkalk $^1/_2$ weniger an Alkalien löslich geworden, als durch destillirtes Wasser. Demnach scheint der Kalk sich mit dem löslichen Alkalisilicat zu einem unlöslichen oder schwerlöslichen Doppelsilicat, Kalkalkalisilicat, verbunden und so die Menge des löslichen Alkalis vermindert zu haben; dagegen scheint das Thonerdesilicat im Boden sich durch's Glühen dahin verändert zu haben, dass es sich mit Kalk nicht mehr zu einem Wasser absorbirenden Doppelsilicat verbinden konnte, denn wie oben erwähnt, war in vorliegendem Falle das ursprüngliche Volumen des Bodens nicht merklich erweitert worden.

Der *kohlensaure Kalk* hat durch Vermittlung von Wasser ebenfalls eine Ausscheidung von Alkalien bewirkt; wenigstens erscheint es gewiss beim Basalt und humushaltigem Lehmboden, zweifelhaft aber bei dem geglühten Lehmboden, der wieder eine Bindung der Alkalien durch kohlensauren Kalk vermuthen lässt.

Ein kräftigeres Aufschliessen der Alkalien hat durch *kohlensauren Kalk* in Verbindung *mit Kohlensäure* stattgefunden, welches theils der freien Kohlensäure, theils dem gebildeten Kalkbicarbonat zuzuschreiben ist, denn Alkalisilicat und Kalkbicarbonat zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser in freie Kieselerde, kohlensaures Alkali und einfach kohlensauren Kalk. (Bischof's chemisch. u. physik. Geologie II, 833.)

Die eigenthümliche Wirkung der Ammonsalze einerseits und die leichte Zersetzbarkeit des Basalts anderseits gaben Veranlassung, das Verhalten verschiedener Ammonsalze, in verschiedenen Mengen Wassers gelöst und in der Wärme gegen Basalt und Feldspath zu prüfen. Zu dem Ende wurde Pulver des oben erwähnten Basalts

1) zu 200 Grm. mit 2 Grm. schwefelsaurem Ammon und 150 Grm. destillirtem Wasser,

2) zu 200 Grm. mit 2 Grm. schwefelsaurem Ammon und 300 Grm. destillirtem Wasser,

3) zu 100 Grm. mit 5 Grm. schwefelsaurem Ammon und 300 Grm. destillirtem Wasser,

9 Stunden lang in geräumigen Kochflaschen unter öfterem Ersatz des verdampften Wassers gekocht. Gleichzeitig wurden,

4) 500 Grm. Basalt mit 25 Grm. schwefelsaurem Ammon und 1500—2000 Grm. destillirtem Wasser und

5) 500 Grm. Basalt ohne Ammonsalz mit 1500—2000 Grm. Wasser

$2^1/_2$ Stunden lang im Papin'schen Topf gekocht. Beim Beginn des Kochens stellte sich überall ausser im letzten Falle eine stark basische Reaction auf in die Dämpfe gehaltenes geröthetes Lackmuspapier ein; bei 3 u. 4 konnte sogar die Entbindung von Ammoniak durch den Geruch wahrgenommen werden. Die in den verschiedenen Fällen löslich gewordenen Mengen an Mineralstoffen sind nachstehend zusammengestellt.

Es wurden Mineralstoffe gelöst:

von	200 Grm. Basalt.	200 Grm. Basalt.	200 Grm. Basalt.	100 Grm. Basalt.	500 Grm. Basalt.	500 Grm. Basalt.
durch	1 p. C. schwefels. Ammon und 150 Grm. Wasser.	1 p. C. Ammonsalz u. 150 Grm. Wasser.	1 p. C. Ammonsalz u. 300 Grm. Wasser.	5 p. C. Ammonsalz u. 300 Grm. Wasser.	5 p. C. Ammonsalz u. 1500—2000 Grm. Wasser.	kein Ammonsalz und 1500—2000 Grm. Wasser.
bei	3monatl. kalter Digestion.	9stündigem Kochen.	9stündigem Kochen.	9stündigem Kochen.	$2^1/_2$ stünd. Kochen im Pap. Topfe.	$2^1/_2$ stünd. Kochen im Pap. Topfe.
	0,877 Grm.	0,635 Grm.	1,735 Grm.	1,385 Grm.	8,105 Grm.	0,120 Grm.

Unter gleichen Verhältnissen würden von 1000 Grm. Basalt gelöst worden sein:

4,385 Grm.	3,175 Grm.	8,675 Grm.	13,850 Grm.	16,210 Grm.	0,240 Grm.

Auf gleiche Weise wurde die Einwirkung des Chlorammoniums geprüft und bei 9stündigem Kochen nachstehende Mengen gelöster Mineralstoffe erhalten:

von	200 Grm. Basalt.	200 Grm. Basalt.	100 Grm. Basalt.
durch	1,42 Grm. Chlorammon. und 150 Grm. destillirtes Wasser.	1,42 Grm. Chlorammon. und 300 Grm. destillirtes Wasser.	3,56 Grm. Chlorammon. und 300 Grm. destillirtes Wasser.
	1,120 Grm.	1,160 Grm.	3,495 Grm.

Unter gleichen Verhältnissen würden von 1000 Grm. Basalt gelöst worden sein:

5,600 Grm.	5,800 Grm.	34,950 Grm.

Eine andere Reihe von Versuchen wurde mit Basalt und verschiedenen Ammonsalzen auf gleiche Weise wie oben angestellt, und zwar wurden die Ammonsalze in den Mengen verwendet, dass in denselben gleiche Mengen Ammoniak enthalten waren. Die durch salpetersaures und kohlensaures Ammon erhaltenen gelösten Mineralstoffe wurden vor dem Wägen in Chlormetalle umgewandelt.

Es sind gelöst worden bei 9stündigem Kochen:

von	100 Grm.	100 Grm.	100 Grm.	100 Grm.	100 Grm.
durch	5 Grm. schwefelsaures Ammon und 300 Gr. Wasser.	7,7 Grm. phosphorsaures Ammon und 300 Gr. Wasser.	5,34 Grm. salpetersaures Ammon und 300 Gr. Wasser.	4 Grm. kohlensaures Ammon und 300 Gr. Wasser.	3,56 Gr. Chlorammonium u. 300 Grm. Wasser.
	1,385 Gr.	2,735 Gr.	3,595 Gr.	0,305 Gr.	3,495 Gr.

Darin waren Alkalien enthalten (als Chloralkalien gewogen):

0,820 Gr.	0,815 Gr.	1,055 Gr.	0,275 Gr.	1,075 Gr.

Die bei dem phosphorsauren Ammon angegebene Menge gelöster Stoffe enthält noch eine Quantität bei dem gelinden Glühen des rückständigen Ammonsalzes zurückgebliebene freie Phosphorsäure; daher ist die wirkliche Menge der gelösten Stoffe nicht ganz der angegebenen entsprechend. Es kann nicht auffallen, dass das kohlensaure Ammon verhältnissmässig wenig löste, da dasselbe beim Kochen vor seiner Einwirkung theilweise verflüchtigt wurde. Salpetersaures Ammon und Chlorammon hatten sehr reichlich alkalische Erden löslich gemacht, die nach dem Verdampfen der Lösung mit der Säure des angewendeten Ammonsalzes verbunden waren.

Ebenso wie Basalt wurde gepulverter Kalifeldspath (Pegmatolith aus Arendal) mit kochenden Lösungen verschiedener Ammonsalze behandelt und dadurch bei 9stündigem Kochen von je 50 Grm. Feldspath und 150 Grm. Wasser nachfolgende Mengen an gelösten Mineralstoffen erhalten:

durch	5,34 Grm. kohlensaures Ammon.	4 Grm. kohlensaures Ammon.	3,58 Grm. Chlorammonium.
	0,260 Grm.	0,100 Grm.	0,245 Grm.

Darin waren Alkalien enthalten (als Chloralkalien berechnet):

0,058 Grm.	0,053 Grm.	0,053 Grm.

In sämmtlichen durch die verschiedenen Ammonsalzlösungen erhaltenen fixen Rückständen waren die darin enthaltenen Basen mit der Säure des verwendeten Ammonsalzes verbunden. Da die alkalischen Erden, bezüglich deren Metalle, mit Salpetersäure und Chlor leicht lösliche Verbindungen bilden, so war die Folge der Anwendung von salpetersaurem Ammon und Chlorammon eine reichliche Zersetzung der Silicate der alkalischen Erden. Bei der Anwendung dieser Ammonsalze und des schwefelsauren Ammons hatte sich während des Kochens sowohl beim Basalt, als auch beim Feldspath Eisenoxydhydrat an die Gefässwandungen abgesetzt. Dieses Verhalten deutet an, dass durch Einwirkung der Ammonsalze Eisenoxydulsilicat zuerst zersetzt, und dann das gebildete Eisenoxydulsalz bei Gegenwart der Silicate der Alkalien oder der Kalk- und Talkerde in der Weise umgesetzt wird, dass sich die Säure des Eisenoxydulsalzes mit der Base des Silicats unter Ausscheidung von Eisenoxydul und Kieselerde verbindet. Es liess sich vermuthen, dass sich vielleicht bei längerem Kochen auch die gebildeten Salze der Kalk- und Talkerde bei Gegenwart leicht zersetzbarer alkalischer Silicate mit diesen gegenseitig zersetzen könnten. Die Ergebnisse nachstehender Versuche scheinen die Richtigkeit dieser Vermuthung zu bestätigen. Das früher angewendete Basaltpulver wurde zu je 100 Grm. 1) mit 10 Grm. reinem schwefelsauren Kalke, 2) mit 10 Grm. salpetersaurem Kalke, und 3) mit 10 Grm. Chlorcalcium und je 300 Grm. Wasser 9 Stunden lang gekocht, die erhaltenen Lösungen abfiltrirt und die darin enthaltenen Alkalien bestimmt. Es ergab sich, dass löslich geworden waren:

1) durch Gyps: 0,337 Grm. Chloralkalien,
2) durch salpetersaur. Kalk: 0,492 Grm. Chloralkalien,
3) durch Chlorcalcium: 0,525 Grm. Chloralkalien.

Dass die Alkalisilicate des Basalts durch schwefelsauren Kalk auch bei gewöhnlicher Temperatur und bei weniger Wasser eine Zersetzung erleiden, zeigen die Ergebnisse nachstehender Versuche. Derselbe Basalt wurde im gepulverten Zustande zu je 100 Grm., 1) mit 10 Grm. Gyps und 2) mit 20 Grm. Gyps gemischt und in flachen Schalen während 10 Tagen feucht erhalten, die Mischungen darauf mit gleichen Mengen Wasser vermischt und sofort filtrirt. Aus den erhaltenen Lösungen wurden ausgeschieden:

bei 1) 0,125 Grm. Chloralkalien,
bei 2) 0,175 „ Chloralkalien.

Noch eines Versuchs ist Erwähnung zu thun, der zum Zweck hatte, das Verhalten der Ammonsalze zum Basalt in der Glühhitze kennen zu lernen. 2,2 Grm. sehr fein geriebenen Basalts wurden mit 6 Grm. Chlorammonium und 1,7 Grm. Basalt mit 5 Grm. schwefelsaurem Ammon gemischt und im bedeckten Platintiegel zur Rothgluth gebracht, die erhaltene, im ersten Falle poröse, violette, im zweiten Falle ziegelrothe Masse nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und die unlöslichen Rückstände gewogen; diese betrugen im 1. Falle 1,79 Grm., im 2. Falle 1,522 Grm. Nimmt man diese Mengen als Maassstab für die im Basalt löslich gewordenen Mengen an Mineralstoffen, so berechnet sich, dass durch Glühen mit Chlorammonium 18,6 p. C., mit schwefelsaurem Ammon 10 p. C. löslich geworden sind. In den Lösungen waren die Chlorverbindungen, bezüglich die schwefelsauren Salze, von Kali, Natron, Kalk- und Talkerde enthalten.

Alle die bei den vorerwähnten Versuchen gewonnenen Ergebnisse fordern dazu auf, den Vorgängen bei den Zersetzungen der natürlichen Silicate durch Ammonsalze genauer nachzuforschen, dabei auf die in Wasser unlöslichen Rückstände Rücksicht zu nehmen. Einzelne vorläufige Versuche, die bei späteren Versuchen vervollständigt werden sollen, zeigten, dass in den unlöslichen Rückständen durch kohlensaures Natron *lösliche Kieselerde* vorhanden war.

Die zersetzende Wirkung der Ammonsalze auf Basalt und Feldspath scheint sich auf alle natürlichen Silicate zu erstrecken. Als kleinere Mengen von Serpentin aus Grünberg, Serpentin aus Waldheim, Serpentin aus Zöblitz, Gneiss aus Tharand, Chloritschiefer, glasigem Feldspath aus Trachyt vom Drachenfels, Feldspath aus nordischen Findlingen, Trachyt vom Drachenfels, Kaliglimmer, reinem Talk, Porphyr, Zeolith von Island, Augit, Hornblende, verwittertem Granulit, verwittertem Glimmerschiefer, verwittertem Gneiss, verwitterter Grauwacke, verwittertem Rothliegenden, angeschwemmtem Lehmboden, Thonboden und Glaspulver (nachdem ich mich überzeugt hatte, dass kein freies Ammon darin enthalten) mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammon oder Chlorammon gekocht wurden, fand bei allen diesen Substanzen ohne Ausnahme eine Ammoniakentwicklung statt.

Aus allen den genannten Resultaten glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können.

Durch destillirtes Wasser wird bei Zutritt der Luft eine Zersetzung der Gesteine und Erden und eine Lösung von Kieselerde, Alkalien und alkalischen Erden bewirkt; diese wird aber bei Gegenwart von Kohlensäure bedeutend erhöht.

Die mineralischen Bestandtheile des Bodens und der Gesteine, insbesondere die alkalischen Erden und Alkalien werden durch Gegenwart von gelösten Ammonsalzen in reichlicherem Maasse löslich, als bei deren Abwesenheit.

Die Löslichkeit derselben wird unter Vermittlung von Wasser durch die gegenseitige Zersetzung der Ammonsalze und der Silicate der Alkalien und alkalischen Erden bewirkt. Einerseits wird Ammoniak, andererseits Kieselerde ausgeschieden. Die Säure des Ammonsalzes verbindet sich mit der Base des Silicats.

Ist die Säure der Ammonsalze eine mit den alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Salze bildende, so tritt eine reichlichere Zersetzung der Silicate derselben ein, als wenn sie eine mit derselben in Wasser schwer lösliche oder unlösliche Salze bildende ist.

Wärme befördert die Zersetzung.

Chlorammonium verhält sich wie die sauerstoffsauren Salze des Ammoniumoxyds.

Die löslichen Salze der Kalkerde zersetzen die alkalischen Silicate, indem sich deren Säure mit der Base des Silicats verbindet.

Die gegenseitige Zersetzung findet um so reichlicher statt, je mehr Wasser zugegen ist und je löslicher die sich bildenden Verbindungen in Wasser sind.

Aetzkalk entbindet aus alkalischen Silicaten der Gesteine und Erden, bei Gegenwart von Wasser, Alkalien unter Absorption von Wasser, Vergrösserung des Volumens der Substanz, auf welche er wirkte, unter vermuthlicher Zersetzung eines Alkali-Thonerdesilicats und Bildung eines Kalk-Thonerdesilicats.

XVIII.

Ueber den Guano von den Inseln des caraibischen Meeres.

Ueber den unter verschiedenen Namen (*phosphatique*, columbischer, Monks-Insel u. a.) beschriebenen Guano (dies. Journ. LXX, 247. 211. LXXII, 177, 178.) hat W. J. Taylor weitere Untersuchungen angestellt (Sillim. Amer. Journ. XXIV, No. 71, p. 177.)

Das Guanogestein findet sich auf den Inseln N.O. und N. von der Küste Venezuelas, zu welchem Staat diese Inseln gehören. Sie bestehen aus einer Gruppe von etwa hundert kleiner Eilande, welche fast nur von Seevögeln, wie Möven, Pelicane und Cormorans, bewohnt werden.

Der columbische Guano ist harter Stein, der einen weissen und an unzersetzten Stellen emailartig glänzenden, dünnen Ueberzug concentrischer Lagen über einen mehr oder weniger dunkelgefärbten Kern hat. Letzterer besitzt häufige Höhlungen, gefüllt mit kleinen Gypskrystallen. Der *dunkelste Theil ist* der dichteste und härteste,

schwach glasglänzend, von halbmuschligem Bruch und hie und da von dünnem ($^1/_{32}$ — $^1/_{16}$ Zoll dicken) Lagen einer kohlenähnlichen Substanz durchsetzt.

Der weisse Ueberzug hatte die procentige Zusammensetzung A, der dunkle Kern die Zusammensetzung B für den in kaltem Wasser löslichen Antheil desselben, C der ganze Kern.

		B.		
	A.	a.	b.	C.
Chlor	0,44	0,08	0,11	—
Schwefelsäure	1,93	3,30	4,91	2,01
Phosphorsäure	37,15	0,85	1,58	Verlust
Kalkerde	40,64	2,48	3,84	3,13
Magnesia	2,93	—	0,11	Eisenoxyd 16,71
Natron	3,23	0,88	0,40	Thonerde 12,25
Glühverlust	13,03	—	—	— 15,69
				Unlösliches 6,13

Die Substanz zu den vorstehenden Analysen stammte von nicht genau bekannter Localität, glich aber äusserlich dem Guano der Monks-Inseln.

Der Guano von den Monks-Inseln giebt an Kalilauge phosphorsaure Thonerde ab und besteht mit Ausschluss des Wassers und der organischen Substanzen aus A, an in kaltem Wasser löslichen Bestandtheilen saurer Reaction aus B, beide für 100 Theile berechnet (ob getrocknet oder nicht?)

		B.	
	A.	a.	b.
Schwefelsäure	4,00	1,49	1,33
Magnesia	1,64	—	—
Kalkerde	39,34	1,27	—
Phosphorsäure	42,98	0,81	0,78
		Chlor	0,09

Die Centinella-Inseln führen einen Guano in zwei Lagerschichten, deren obere, dunkelbraun und dicht, wenig von der unteren abweicht. Letztere ist an einer Stelle verwittert und emailähnlich. Der Guano ist bänderartig gelagert, leder-ocherbraun hart brüchig und leicht pulverisirbar. Die Analyse des hellsten Antheils ergab:

Glühverlust	22,87
Kieselsäure	13,18
Schwefelsäure	1,07
Phosphorsäure	31,60
Kalkerde	2,66
Thonerde	16,24
Eisenoxyd	12,41
	100,03

Das Aufbrausen bei Zusatz von Säure verräth die Anwesenheit kohlensauren Kalks, die Thonerde scheint als Phosphat $\ddot{Al}_2\dddot{P}_2$ vorhanden zu sein.

Die Centinella-Inseln sind von zahllosen Wasservögeln bewohnt die augenscheinlich den Guano bilden. Eine Concretion, frisch abgebrochen, verbreitet stark den bekannten Geruch, der sich aber allmählich verliert. Einer Analyse zufolge bestand die Concretion aus

Glühverlust	11,29	p. C.
Thonerde u. Eisenoxyd	1,86	„
Schwefelsäure	2,67	„
Kohlensäure	0,73	„
Kalkerde	31,18	„
Magnesia	1,74	„
Phosphorsäure	41,89	„

Die jüngste Guanoschicht aus Vögelexcrementen bestehend, hatte in einem gegen Sonne und Wasser geschützten Winkel folgende Zusammensetzung in 100 Thl.:

	Glühverlust	53,83	47,10	48,62
In 100 Th. der Asche	Schwefelsäure	4,29	3,79	4,28
	Kalkerde	38,02	38,81	39,12
	Sand	4,08	3,25 (?)	
	Magnesia		3,77	
	Phosphorsäure		42,21	
	Chlor		0,26	
	Kohlensäure			0,86

[Diese Zahlenangaben des Verf. sind schwer zu controliren und einige Male scheint er sich verrechnet zu haben. Anm. d. Red.]

Ein neuerlich von der Inselgruppe *el Roque* im caraibischen Meere gebrachter Guano ähnelt dem der Monks-Inseln, nur hat er eine sehr dünne äussere weisse Kruste Die schwarze Masse desselben bestand aus:

Schwefelsäure	7,7	p. C.
Kalkerde	38,67	„
Magnesia	2,75	„
Phosphorsäure	40,49	„
Eisenoxyd u. Thonerde	0,40	„
Glühverlust	10,22	„
Unlösliches	0,78	„

Ein sehr verwitterter Guano von der Insel Testigoe war porös, frei von organischen Substanzen und sandsteinähnlich; seine Analyse ergab in 100 Th.:

Kieselsäure	52,07
Kalkerde	0,37
Magnesia	0,57
Thonerde	13,3
Phosphorsäure	17,41
Eisenphosphat	3,61
Glühverlust	12,17
Schwefelsäure	Spur

Die Ansicht Shepard's über den Pyroguanit (s. dies. Journ. LXX, 211) billigt der Verf. nicht, da er in demselben 0,5 p. C. Stickstoff fand.

Was die Löslichkeit des Kalkphosphats in Wasser anlangt, so schreibt sie der Verf. auf Rechnung des anwesenden Kochsalzes.

Die eigenthümlichen Lagerungsverhältnisse der meisten Guano-Vorkommnisse sind noch nicht hinlänglich bekannt; aber es scheint nicht, dass die 800 Fuss hohen Berge auf den Centinella-Inseln blos aus Sand und Guano allmählich aufgewachsen sein würden, wenn das Meer dieselben stets bespült hätte; man muss daher hier wohl eine spätere Hebung annehmen.

XIX.

Zur Kenntniss der Ophiolithe.

Die Serpentingesteine enthalten bekanntlich häufig Beimengungen von Silicaten, wie Granat, Augit oder Horn-

blende, von Quarz oder kohlensaurem Kalk, Dolomit und Magnesit, und diese Gemenge sind bisher Ophiolithe oder Ophicalce genannt worden. Die wesentlich aus kohlensaurem Kalk und Serpentin oder Talk bestehenden Gesteine nennt Brongniart Ophicalce, und zwar körnigen, wenn krystallinischer Kalkstein mit Körnern von Serpentin durchsetzt ist, netzartigen, wenn runde Stücken Kalksteins durch Serpentin verkittet sind, anageuitischen, wenn runde Massen von Quarz, grünem Jaspis und Kieselschiefer durch Serpentin verkittet sind und breccienartigen, wenn eckige Fragmente von Quarz, Serpentin und Jaspis in einem Serpentinteig liegen.

T. S. Hunt schlägt vor, alle diese Serpentingesteine unter dem Namen Ophiolithe zusammenzufassen und sie zu unterscheiden in *kalkige*, *dolomitische* und *magnesitische*, die ihrerseits körnig, gneissartig, conglomeratähnlich oder breccienartig sein können; den reinen Serpentin nennt er normalen Ophiolith. (Sillim. Amer. Journ. XXV, No. 74, pag. 217.)

Die Ophiolithe der grünen Gebirge (Canada) enthalten oft Augit, selten Strahlstein und Granat; gemein sind kalkige, dolomitische und magnesitische Abänderungen, und zwar körnige, gneissartige und bisweilen conglomeratähnliche. Blättrige und fasrige Serpentinvarietäten, wie Baltimorit, Pikrolith und Chrysotil, kommen auch vor. Kleine Mengen Nickel und Chrom fehlen selten oder nie in diesen Gesteinen und oft enthalten sie Körner oder Lager von Chromeisenstein.

Der Verf. hat eine Anzahl Ophiolithe von Orford untersucht, wo diese Gesteine bedeutend ausgedehnt vorkommen. Dieselben wurden durch Schwefelsäure zerlegt und zuvor mit salpetersaurem Ammoniak gekocht, um etwaige kohlensaure Erden zu entfernen.

Die Resultate der Analysen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt und die Beschreibung der den übergeschriebenen Buchstaben entsprechenden analysirten Substanz folgt nach.

	a.	b.	c.	d.	e.	f. 1.	f. 2.	f. 3.
$\ddot{S}i$	40,30	42,90	43,70	41,20	43,20	45,10	43,10	43,93*)
$\dot{M}g$	39,07*)	36,28	40,68	32,16	36,11*)	34,68*)	35,52	35,64
$\dot{F}e$	7,02	7,47	3,51	11,16	8,29	6,12	8,82	7,83
$\dot{N}i$	0,26	0,15	unbest.	$\dot{C}a$ 0,65 $\dot{N}i$			—	—
$\ddot{C}r$	Spur	0,25**)	—	$\ddot{A}l$ 2,67	—	$\ddot{A}l$ 0,80	—	—
$\dot{H}$	13,35	13,14	12,45	12,70	12,40	13,30	11,90	12,60
	100,00	100,19	100,34	100,54	100,0	100,00	99,34	100,00

	g. 1.	g. 2.
$\ddot{S}i$	62,60	43,34
$\dot{M}g$	31,30	39,55
$\ddot{A}l$, $\ddot{F}e$	4,06	
$\dot{F}e$		5,32
$\dot{H}$	2,04	11,79
	100,00	100,00

a) Eine schöne Varietät normalen Ophioliths aus dem Gestein des 10. Loos der 18. Reihe von Orford. Spec. Gew. = 2,597. Feinkörnig, dunkelolivengrün mit kleinen blauen Adern, halbdurchscheinend, blättrig muschligen Bruchs von sehr thonigem Geruch. Enthält in sehr geringer Menge Körner von Magnet- und Chrom-Eisen und giebt an salpetersaures Ammoniak eine Spur Magnesia ab.

b) Ein Bruchstück reinen Serpentins aus dem Gestein f. 1. Spec. Gew. = 2,622. Schwärzlich grün, meist undurchsichtig, muschligen Bruchs, enthält eine kleine Menge Chromeisenstein. Gab an salpetersaures Ammoniak 0,4 $\dot{C}a\ddot{C}$ und 0,27 $\dot{M}g\ddot{C}$ ab, nachdem es vorher geglüht war.

Gelegentlich theilt der Verf. die Analyse eines Serpentins mit, welcher in Berührung mit dem Chromeisensteinlager in Ham vorkommt. Derselbe ist dicht, von splittrigem Bruch, grünlich weiss, durchscheinend, von 2,546 spec. Gew. und 3,5 Härte und besteht aus

$\ddot{S}i$	43,4
$\dot{M}g$	40,0 (aus dem Verlust)
$\ddot{A}l$ $\ddot{F}e$	8,6
$\dot{H}$	13,0

*) Aus dem Verlust bestimmt.

**) Chromeisenstein, nicht Chromoxyd.

Der Chromeisenstein dieser Localität enthielt 0,22 p. C. Nickeloxydul mit einer Spur Kobalt.

c. Faseriger Serpentin (Pikrolith) vom 7. Loos der 8. Reihe von Bolton. Härte = 4. Spec. Gew. = 2,607. Dicht splittrigen Bruchs, Fasern elastisch, schief·spaltbar. Farbe seladongrün. Glanz glasartig, seidenartig. Gesiebt durch Schwefelsäure völlig zersetzbar, die Kieselerde behält Form und Glanz der Fasern.

d. Kalkiger Ophiolith vom 10. Loos der 16. Reihe von Orford. Feinkörnig, halbkrystallinisch, Bruch blättrig — muschlig, Farbe bunt, grünlich, grau, purpur. An den Ecken durchscheinend. Essigsäure löst 57 p. C. kohlensauren Kalk nebst etwas Magnesia und Eisenoxyd auf, der Rückstand giebt noch 10,76 p. C. derselben Bestandtheile an gelind erwärmte Salpetersäure ab, und der hierauf bleibende blassgrüne Rest hat bei 100° getrocknet die oben unter c) angeführte Zusammensetzung.

Die essigsaure (α) und salpetersaure (β) Lösung enthielten in 100 Theilen:

	α	β.
$\dot{Ca}\,\ddot{C}$	91,33	49,45
$\dot{Mg}\,\ddot{C}$	8,67	43,68
$\ddot{Fe}$	Spur	6,87

e) Dolomitischer Ophiolith von der Küste des Brompton-See's in der 7. Reihe 13. Loos von Orford. Feinkörnig, graulich grün. Bruch uneben halbmuschlig. Härte circa 4. Braust nicht mit Essigsäure, aber mit verdünnter Salpetersäure, welche 48,1 p. C. Dolomit auflöst. Der Rückstand hat die Zusammensetzung unter e.

f) Dolomitischer Ophiolith, ebenfalls vom Brompton-See, 12. Loos der 18. Reihe von Orford, ist ein Conglomerat von Serpentinbruchstücken in ziemlich weisser, dolomitischer Base. Die Serpentinmassen, theils rund, theils eckig, wechseln von 1 Linie bis über 1 Zoll im Durchmesser, in verschiedenen Abstufungen von Grün bis Weiss. Die Zusammensetzung eines dieser Einschlüsse ist oben unter b. gegeben.

Das Conglomerat braust mit Essigsäure, welche 20 p. C. eines Gemenges von 17,66 $\dot{C}a\ddot{C}$ und 2,34 $\dot{M}g\ddot{C}$ auszieht. Nachdem der Rückstand an warme Salpetersäure noch 5,68 Magnesia (= 11,7 $\dot{M}g\ddot{C}$), 1,36 $\ddot{F}e$ und 0,60 $\ddot{A}l$ abgegeben hatte, bestand der Rest aus den oben unter f. 1. angeführten Substanzen. Aber die Salpetersäure musste aus dem Serpentin etwas Kieselsäure abgeschieden haben, denn die Analyse zeigte etwas zu viel davon. Eine neue Probe, längere Zeit mit Essigsäure und dann mit Salpetersäure digerirt, gab einen Rückstand von der Zusammensetzung f. 2.

Eine dritte Probe, lange Zeit mit Essigsäure gekocht, gab an diese 7,35 p. C. $\dot{C}a\ddot{C}$, 7,72 p. C. $\dot{M}g\ddot{C}$ und 1,78 p. C. $\dot{F}e\ddot{C}$, hierauf an selpetersaures Ammoniak 0,3 p. C. $\dot{C}a\ddot{C}$ und 3,26 p. C. $\dot{M}g\ddot{C}$ ab, und der Rückstand enthielt einschliesslich der letzterwähnten 3,56 Carbonate, die oben unter f. 3. angeführten Bestandtheile.

g) Magnesitischer Ophiolith. In der Fortsetzung der grünen Gebirge ausserhalb Canadas findet sich im Staate Vermont bei Roxburg ein Ophiolith, den schon Hayes beschrieben hat (s. dies. Journ. LXIX, 473.) Der Verf. hat dieselben Resultate bei der Analyse des Magnesiacarbonats wie Hayes erhalten. Er fand im Gemenge mit dem Magnesit, der durch kochende Salzsäure zerlegt wurde, ein Eisenoxydul-Magnesia-Silicat, das durch Schwefelsäure zersetzt wurde und nach Entfernung der Kieselsäure mittelst kohlensauren Natrons blieb ein Talk von der Zusammensetzung g. 1.

Die Analyse von Hayes (a. a. O.) giebt einen Ueberschuss von 1,24 Magnesia zu der von ihm ermittelten Kohlensäure. Darum untersuchte der Verf. das Mineral noch einmal, da er diesen Ueberschuss einem Silicat angehörig meint. Eine dunkelgrüne Portion wurde lange mit Salpetersäure gekocht, der Rückstand mit kohlensaurem Natron, welches viel Kieselsäure löste. Der Rückstand war eine körnige Masse, gemengt mit Talkblättern, die abgeschlämmt wurden, und bestand nach Behandlung mit salpetersaurem Ammoniak, welches etwas kohlensaure

Magnesia aufnahm und nach Abzug dieser und des Talks aus g. 2. Darnach besteht der Ophiolith von Roxburg aus Serpentin und Talk gemengt mit einem eisenhaltigen Magnesit und der dichte Asbest Hayes' ist nur Serpentin.

XX.

Ueber den Chalcodit.

Das von C. U. Shepard jüngst beschriebene und Chalcodit genannte Mineral von Sterling, N.-Y,, welches von Beck zum Kakoxen gerechnet wurde, hat G. J. Brush von Neuem untersucht (Sillim. Am. Journ. XXV, No. 74, p. 198), da Mallet's Analyse mit zu wenig Material ausgeführt war.

Das Mineral bildet einen dünnen sammtartigen Ueberzug auf Eisenglanz, hie und da in Calcit versprengt und nicht selten auf Quarz eingewachsen. Die Structur ist strahlig und die Oberfläche des Ueberzugs oft blätterig krystallinisch. Die Blätter sind durchscheinend, deutlich spaltbar nach einer Richtung, ausgezeichnet glimmerig.

Von den beiden Varietäten des Minerals ist die eine, grün-bronzefarbig, die andere gelb wie Musivgold; Strich olivengrün-gelb; Glanz halbmetallisch; Härte = 1; spec. Gew. = 2,76 bei 16° C.

Im Kolben giebt es Wasser ab und die grüne Varietät wird dabei gelbbraun, eben so färbt sich die gelbe Varietät. In der Platinzange schmilzt das Mineral leicht, sowohl in der oxydirenden wie in der reducirenden Flamme, zu einem schwarzen Glas, auf Kohle zu einem magnetischen Kügelchen. Mit Borax, Eisenreaction, mit Soda und Salpeter Spur Manganreaction, mit Phosphorsalz Eisen- und Kieselerdereaction.

Von der gelben Varietät war nicht genug zu einer Analyse zu erhalten, dagegen von der grünen grosse Krystalle, welche augenscheinlich Pseudomorphosen sind,

aber wegen ihrer abgerundeten Ecken ihren Ursprung nicht erkennen lassen.

Die Krystalle waren völlig frisch und schienen innerlich aus kleinen unregelmässig angeordneten Blättern zu bestehen. Sie zerlegten sich mit Salzsäure ohne Gelatiniren und die Lösung enthielt Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Magnesia und Spuren von Mangan und Kalk. Geglüht wurden sie nicht mehr von Salzsäure angegriffen.

Eisenoxyd und Thonerde wurden mittelst Kali geschieden, Eisenoxydul voluminometrisch bestimmt, nachdem die Auflösung in Salzsäure in Kohlensäuregas bewerkstelligt war.

Das Resultat der Analyse war:

					Mittel.	Sauerstoff.
$\ddot{Si}$	45,06	45,51	—		45,29	23,53
$\ddot{Al}$	3,56	3,68	—	—	3,62	7,83
$\ddot{Fe}$	38,85	38,61	20,92	20,02	20,47	
$\dot{Fe}$	—	—	16,04	16,91	16,47	5,56
$\dot{Ca}$	—	0,28			0,28	
$\dot{Mg}$	4,55	4,57			4,56	
$\dot{H}$	—	9,22			9,22	8,18

Daraus lässt sich die Formel $2\dot{R}\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si} + 3\dot{H}$ ableiten. Die obigen Zahlen stimmen mit zweien der Analysen des Stilpnolemans von Rammelsberg wohl überein; nur nimmt Rammelsberg alles Eisen als Oxydul an und hat nicht ganz reines Material zur Analyse gehabt.

Die nicht völlige Zersetzbarkeit des Stilpnomelans durch Säuren ist noch kein directer Beweis gegen die Identität des Chalcodits mit ersterem, weil Rammelsberg selbst anführt, dass seinen Proben Chlorit beigemengt gewesen sein mag. Dieselbe Ursache gilt dann für die Differenzen in der Härte. Besser stimmt das spec. Gewicht beider überein, wenn man das von Breithaupt ermittelte 2,769 für Stilpnomelan annimmt, und eben so die äussern Eigenschaften, wenigstens die des Stilpnomelans von Weilburg.

Es wäre daher wünschenswerth, dass die Eigenschaften des reinen Stilpnomelans von Neuem geprüft würden, um die Zweifel über Identität oder Verschiedenheit zu beseitigen.

XXI.

Ueber eine neue Darstellungsweise einiger krystallisirter Mineralien.

Von

H. Ste.-Claire Deville und **H. Caron**.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 16.) p. 764).

Es ist uns gelungen, Metalloxyde, Spinelle und Silicate im krystallisirten Zustande darzustellen. Die dabei benutzten Methoden, bei welchen eine sehr hohe Temperatur wirksam war, werden auch in andern Fälle anwendbar sein.

Als eines der besten Mittel erkannten wir die wechselseitige Zersetzung der flüchtigen metallischen Fluorüre und der nicht flüchtigen oder flüchtigen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Da nur wenige Fluormetalle absolut nichtflüchtig sind, ist diese Reaction fast immer möglich.

1) Weisser *Korund* bildet sich sehr leicht und in sehr schönen Krystallen, wenn man in einen Kohlentiegel Fluoraluminium bringt, auf welches man eine kleine mit Borsäure gefüllte Capelle aus Kohle stellt. Der Kohlentiegel wird mit seinem Deckel versehen und, gut vor der Einwirkung der Luft geschützt, ungefähr eine Stunde zur Weissgluth erhitzt. Die Dämpfe von Fluoraluminium und von Borsäure treffen sich in dem zwischen den Substanzen vorhandenen freien Raume, zersetzen sich gegenseitig und geben Korund und Fluorbor. Die Krystalle besitzen die optischen und krystallographischen Eigenschaften, so wie die Härte und die Zusammensetzung des natürlichen Korund. Man erhält auf diese Weise grosse Krystalle von mehr als 1 Cm. Länge, sehr breit, aber nicht dick.

2) *Rubin.* Derselbe wird auffallend leicht und nach derselben Methode erhalten. Man braucht nur dem Fluoraluminium eine kleine Menge Fluorchrom zuzusetzen. Die Erhitzung geschieht in einem Thontiegel und die Borsäure wird in ein Platinschälchen gebracht. Die violett-rothe Farbe dieser Rubine ist dieselbe wie die der natürlichen und wird durch Chromoxyd hervorgebracht.

3) *Sapphir.* Der blaue Sapphir entsteht unter denselben Umständen wie der Rubin. Er ist gleichfalls durch Chromoxyd gefärbt. Der einzige Unterschied, welcher zwischen beiden besteht, ist die Menge der färbenden Substanz und vielleicht auch der Oxydationszustand des Chroms. Die Analyse kann in diesem Falle nichts entscheiden, weil die Menge der färbenden Substanz zu gering ist. Bei einigen Darstellungen erhielten wir nebeneinander rothe Rubine und Sapphire vom schönsten Blau und von gleicher Farbe wie der orientalische Sapphir.

4) *Grüner Korund.* Wenn die Menge des Chromoxyds sehr beträchtlich ist, erhält man sehr schöne grüne Korunde, wie der Uwarowit, welcher nach den Analysen von Damour 25 p. C. Chromoxyd enthält. Dieser Korund findet sich immer in den Theilen des Apparats, wo sich das Fluorchrom in Folge seiner geringeren Flüchtigkeit verdichtet.

5) *Eisenoxydoxydul.* Durch Eisenfluorid und Borsäure erhält man lange Nadeln, welche durch Aneinanderreihung von regulären Octaëdern entstehen und mit einem kleinen vollkommen ausgebildeten Octaëder endigen. Es ist hiernach klar, dass sich das Eisenoxyd bei hoher Temperatur theilweise reducirt, was wir auch durch andere Versuche constatirt haben.

6) *Zirkon.* Man erhält denselben in kleinen regelmässigen Krystallgruppen und in sehr hübschen denditrischen Formen, ähnlich denen des Salmiaks. Er wird auf dieselbe Weise wie der Korund dargestellt und ist vollkommen unlöslich in allen Säuren, selbst in concentrirter Schwefelsäure. Schmelzendes Kali verändert ihn nicht, nur von zweifach schwefelsaurem Kali wird er zersetzt unter Bildung des charakterischen, unlöslichen Doppelsulfats von Zirkonerde und Kali.

7) Wir haben nach dieser Methode noch andere krystallisirte Metalloxyde dargestellt, mittelst der Fluorüre von Uran, Titan und Zinn; haben aber ihre Zusammensetzung und Krystallform noch nicht bestimmt.

8) *Cymophan oder Chrysoberyll.* Man mischt gleiche Aequivalente von Fluoraluminium und Fluorberyllium und zersetzt den Dampf derselben mittelst Borsäure in dem beschriebenen Apparate. Die erhaltenen Krystalle sind den von Amerika zu uns kommenden völlig gleich, und zeigen die herzförmigen Rauten und dieselben convergirenden Streifen, welche diese Species charakterisiren. Wir erhielten Krystalle von Cymophan von mehreren Milim. Länge und sehr vollkommen ausgebildet.

9) *Gahnit.* Zur Darstellung dieses Spinells muss man das Gemenge von Fluoraluminium und Fluorzink in eiserne Gefässe, die Borsäure in ein Platinschälchen bringen. Der Gahnit setzt sich an verschiedenen Theilen des Apparats in sehr schönen und sehr glänzenden regulären Octaëdern krystallisirt an. Sie sind sehr stark gefärbt, ohne Zweifel von dem Eisen des Tiegels.

10) *Staurolith.* Man kann Silicate darstellen gewöhnlich in sehr kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen, die oft messbar sind mittelst eines Apparats, den wir beschreiben werden, wenn man den Dampf flüchtiger Fluorüre mit Kieselsäure in Berührung lässt, welche man statt der Borsäure in das Schiffchen bringt. Auf diese Weise erhält man ein krystallisirtes Produkt, vom Ansehen und der Zusammensetzung des Staurolith und mit dessen wesentlichen Eigenschaften begabt. Es ist ein zweibasisches Silicat von der Formel $SiAl_2$.

11) *Verschiedene Silicate.* Dieselbe Substanz erhält man mit ausserordentlicher Leichtigkeit durch Erhitzen von Thonerde in einem Strome von gasförmigem Fluorsilicium bei erhöhter Temperatur. Die amorphe Thonerde wandelt sich dadurch in ein Gewebe von Krystallen, das die Zusammensetzung des Stauroliths hat. Wir haben neuerlich messbare Krystalle erhalten und werden diese später beschreiben. Bei Anwendung dieser Methoden zur Darstellung anderer Silicate, deren Basen flüchtige Fluorüre, wie

die Beryllerde und das Zink geben, erhielten wir z. B. Zircon in kleinen Krystallen vom Ansehen des natürlichen Zircons und mit dessen charakterischem Glanze.

Aus den vorstehenden Versuchen, die wir noch weiter fortsetzen werden, ergiebt sich, dass man bei Zersetzung des Fluorsiliciums durch die Oxyde nur Silicate mit sehr geringem Kieselsäuregehalt erhält, so dass auf diese Weise nur sehr basische Silicate entstehen. So erhielten wir bei den Versuchen Smaragd darzustellen durch Reaction des Fluoraluminiums und Fluorberylliums auf Kieselsäure, eine in hexagonalen Blättchen krystallisirte sehr harte Masse, die wir für Smaragd hielten, von der aber die Analyse zeigte, dass sie zu wenig Kieselsäure enthält.

Man wird bemerkt haben, dass das Fluoraluminium die Kieselsäure unter Bildung von Fluorsilicium und Staurolith zersetzt, sowie dass ebenso das Fluorsilicium in Berührung mit Thonerde zur Entstehung von Fluoraluminium und Staurolith Veranlassung giebt. Es ist dies die Ursache, dass alle Thonmassen zu unseren Schmelzgefässen endlich fast gänzlich in ein Haufwerk von Krystallen umgewandelt werden, das fast ausschliesslich aus Staurolith besteht und dass in Gegenwart einer Thonmasse die flüchtigen fluorhaltigen Verbindungen dazu dienen können, um die Krystallisation von unschmelzbaren Substanzen bei den Temperaturgraden, bei welchen die Fluorürdämpfe wirken, zu vermitteln. Es bleibt in der That keine Spur Fluor in den unter dem Einfluss der Fluorüre gebildeten Silicaten.

Wir glauben, dass unsere Versuche nicht ohne Nutzen zur Erklärung gewisser Thatsachen in der Natur sind. Schon weiter oben haben wir erwähnt, dass die Mitwirkung des Fluors bei der Entstehung der auf Gängen vorkommenden Mineralien von den Geologen und besonders von Daubrée angenommen wird.

12) Noch sei erwähnt, dass wir auch Rutil oder Titansäure dargestellt haben durch Zersetzung eines schmelzbaren Titanats, besonders des titansauren Zinnoxyduls, mittelst Kieselsäure.

Bei Gelegenheit dieser Versuche erhielten wir oft in dem Zinnbade eine glänzende, in breiten, leicht spaltbaren Blättern krystallisirte, metallische Masse in Auflösung, welche von dem Zinn durch Chlorwasserstoffsäure getrennt werden kann, da sie von dieser nur sehr wenig angegriffen wird. Diese merkwürdige Substanz ist eine Legirung von Eisen und Zinn nach gleichen Aequivalenten. Ihr Ansehen und ihre chemischen Eigenschaften bieten einiges Interesse dar.

XXII.

Ueber den Isomorphismus der Fluosilicate und der Fluostannate, so wie über das Atomgewicht des Siliciums.

Von

C. Marignac.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 18.) p. 854.)

Bei keinem einfachen Körper herrscht über das Atomgewicht mehr Ungewissheit als bei dem Silicium. Man hat für die Kieselsäure die vier Formeln SiO, Si_2O_3, SiO_2 und SiO_3 angenommen, wovon namentlich die beiden letzteren die meisten Anhänger gefunden haben.

Berzelius hatte schon längst beobachtet, dass die Zusammensetzung der Fluosilicate mit der grössten Wahrscheinlichkeit auf die Formel SiO_2 führt, aber dennoch zog er es vor, in der Kieselsäure 3 Aeq. O anzunehmen. Er stützte sich dabei hauptsächlich auf die Zusammensetzung des Feldspaths, welcher nach dieser Hypothese ein neutrales Salz mit sehr einfacher Formel wird, während er bei Annahme von SiO_2 ein saures Salz mit sehr zusammengesetzter Formel würde. Da der Feldspath ausserdem das am häufigsten vorkommende Silicat ist, so glaubte Berzelius, für die Kieselsäure die Formel nehmen zu

müssen, welche den einfachsten Ausdruck seiner Zusammensetzung giebt. Dieses Argument erleidet jedoch einen bedeutenden Einwurf durch die Thatsache, dass sich der Feldspath (Orthoklas oder Albit) immer in Gestein findet, das freien Quarz enthält. Aus dem Grunde schien es natürlich anzunehmen, dass sich bei Gegenwart von überschüssiger Kieselsäure ein saures Silicat bilden werde und demnach die sehr zahlreichen Mineralien, in welchen der Sauerstoff der Kieselsäure das Doppelte von dem der Base ist, und welche sich wie der Pyroxen meistens in Gestein finden, das keinen freien Quarz enthält, als neutrale Silicate zu betrachten. Dies kann aber geschehen, wenn man für die Kieselsäure die Formel SiO_2 annimmt.

Der stärkste Grund, welchen man zu Gunsten der Formel SiO_2 anführen kann, bezieht sich auf die von Dumas bestimmten Dampfdichten des Fluorsiliciums und Chlorsiliciums. Ich glaube sogar, dass, wären diese Bestimmungen in der neuern Zeit gemacht worden, die meisten Chemiker nicht Anstand genommen hätten, diesen Verbindungen die Formeln SiF_2 und $SiCl_2$ zu geben, nach welchen ihr Aequivalent 2 Volumen Dampf entspricht, gemäss einem sehr allgemeinen Gesetze. Sie sind aber über 30 Jahr alt, gehören also einer Zeit an, in welcher man die Beständigkeit dieses Verhältnisses noch nicht kannte, so dass man, ohne eine Anomalie darin zu sehen, annehmen konnte, dass die Verbindungen, welche durch die Formeln SiF_3 und $SiCl_3$ repräsentirt werden, 3 Volumina Dampf bildeten. Später erkannte man, dass dieses ein sehr ausnahmsweises Verhalten sei, man hatte sich aber an diese Ausnahme gewöhnt, um so mehr, als man keinen genügenden Grund fand, die Formeln der Siliciumverbindungen zu ändern.

Es scheint, dass die Bestimmung der specifischen Wärme des Siliciums einen entscheidenden Grund in Bezug auf diese Frage geben könne. Wenn man aber die zahlreichen physikalischen Analogien zwischen Silicium und Kohlenstoff berücksichtigt, so ist zu fürchten, dass die specifische Wärme des Siliciums mit seinen verschiedenen Molekularzuständen wechseln und uns in Bezug auf

das Atomgewicht dieses Körpers in Ungewissheit lassen werde.

Seit langer Zeit suchte ich einen neuen Entscheidungsgrund aus den Krystallformen der Siliciumverbindungen herzunehmen. Es schien aber als könne die Kieselsäure in dieser Hinsicht mit keiner andern Säure verglichen werden; glücklicher dagegen war ich als ich meine Studien auf die Fluosilicate ausdehnte. Ich habe eine Reihe von Doppelsalzen entdeckt, die, wie ich glaube, noch nicht untersucht worden sind. Es sind dies die *Fluostannate*, sie zeigen die auffallendste Analogie und eine unzweifelhafte Isomorphie mit der Gruppe der Fluosilicate. Dieser Isomorphismus kann nur erklärt werden, wenn man dem Fluorsilicium die Formel SiF_2, ähnlich der des Zinnfluorürs SnF_2, giebt. Ich hoffe, später eine vollständige Vergleichung dieser 2 Arten von Salzen geben zu können, für jetzt möge Folgendes genügen, ihre Analogie darzuthun.

Die Salze des Kalis und des Ammoniaks sind nicht vergleichbar, die Fluosilicate sind wasserfrei, während die Fluostannate 1 Aeq. Wasser enthalten. Es ist der einzige Fall, den ich bis jetzt fand, wo diese Salze nicht vollkommen correspondiren.

Die Natronsalze sind wasserfrei und kaum löslich in Wasser. Leider erhielt ich das Natronfluostannat nicht einmal in mikroskopisch erkennbaren Krystallen und es konnte daher ihr Isomorphismus nicht bestätigt werden.

Die Strontiansalze enthalten alle 2 Aeq. Wasser. Ihre Löslichkeit ist beinahe dieselbe. Sie sind vollkommen isomorph und krystallisiren in schiefen rhombischen Prismen.

Das Kalkfluostannat ist isomorph mit den zwei vorhergehenden Salzen; dasselbe gilt wahrscheinlich auch für das Fluosilicat, ich konnte dasselbe aber nur in mikroskopischen Krystallen erhalten.

Die Salze des Zinks sind ausserordentlich löslich; sie enthalten sämmtlich 6 Aeq. Wasser. Es ist unmöglich die Krystalle derselben von einander zu unterscheiden. Sie bilden schöne sechsseitige, durch ein Rhomboëder von $127^0\ 16'$ begrenzte Prismen.

Die Nickelsalze enthalten dieselbe Menge Wasser und sind gleichfalls sehr löslich. Sie krystallisiren auch in denselben Formen, der Winkel ihres Rhomboëders ist 127° 30′. Ueberdiess besitzen die Zink- und Nickelsalze auch die gleichen optischen Eigenschaften, sie sind doppelbrechend.

Es ist wahrscheinlich, dass sich die Fluostannate von Kobalt, Eisen, Mangan, Kupfer und Cadmium dieser Gruppe anschliessen. Berzelius hat wenigstens den Isomorphismus der Fluosilicate aller dieser Metalle, so wie auch der Zink- und Nickelverbindung nachgewiesen. Nur hat er in diesen Salzen 7 Aeq. Wasser angenommen, während meine Analysen 6 Aeq. ergaben.

Die Silbersalze enthalten alle 4 Aeq. Wasser, sie sind ausserordentlich löslich, sogar sehr zerfliesslich. Das Fluostannat krystallisirt in rectangulären Prismen mit vierseitiger Zuspitzung auf den Winkeln der Basis. Das Fluosilicat, das ich in Octaëdern, mit quadratischer oder rectangulärer Basis erhielt, konnte wegen seiner ausserordentlichen Zerfliesslichkeit nicht einmal annähernd gemessen werden. Alles beweist jedoch die Isomorphie dieser beiden Salze.

Ich werde diese vergleichenden Studien fortsetzen, glaube aber jetzt schon zu dem Schluss berechtigt zu sein, dass die Fluosilicate und die Fluostannate die vollkommenste Gleichheit zeigen und im Allgemeinen isomorph sind. Dieser Umstand unterstützt die sich aus den Dampfdichten ergebenden Schlüsse, und scheint mir zu beweisen, dass das Fluorsilicium 2 Aeq. Fluor und die Kieselsäure folglich 2 Aeq. Sauerstoff enthält.

Aus diesem Grunde und nach den von Dumas mit dem Chlorsilicium gemachten Analysen würde das Aequivalent des Siliciums 14 sein.

XXIII.
Ueber Jod-, Brom- und Chlor-Aluminium.

Zu seinen frühern Mittheilungen über Jodaluminium (s. dies. Journ. LXXII, 191) fügt Rud. Weber (Pogg. Ann. CII, 259) noch Einiges hinzu. Die Darstellung des Jodids gelingt auch, wenn Aluminiumpulver mit Jodsilber in zugeschmolzenen Glasröhren bis zum Erweichen des Silberjodids erhitzt wird.

Das bis zur völligen Farblosigkeit des Produkts über Aluminium sublimirte Jodid schmilzt bei etwa 185°, kocht jenseits der Temperatur des siedenden Quecksilbers und zersetzt sich, an der Luft erhitzt, auch ohne Anwesenheit von Wasserdampf. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff zu einer rauchenden Flüssigkeit, die heiss gesättigte Lösung scheidet erkaltend Krystalle ab. Der Dampf des Jodaluminiums ist entzündlich und brennt mit orangerother Flamme.

Das aus der wässrigen Lösung krystallisirte Hydrat hat die Zusammensetzung $AlJ_3 + 12\dot{H}$, in 100 Th.

				Berechnet.
Jod	73,47	73,07	73,21	73,77
Aluminium	5,61	5,81	6,02	5,30
Wasser	20,92	21,12	20,77 (aus Verl.)	20,93
	100,00	100,00	100,00	

und ist äusserlich anscheinend identisch mit dem Präparat, welches durch Lösen frisch gefällter Thonerde in Jodwasserstoffsäure erhalten wird.

Mit Jodbarium schmilzt Jodaluminium zusammen, aber in höherer Temperatur entweicht das Aluminiumjodid. Eben so ist das Verhalten gegen Jodsilber.

Unter völligem Abschluss der Luft absorbirt Jodaluminium Ammoniak und wird zu einem lockern weissen Pulver von grossem Volum, welches an der Luft Ammoniak verliert, in kaltem Wasser sich nicht löst und durch kochendes Wasser völlig zerlegt wird.

Eine Verbindung mit Schwefelwasserstoff konnte nicht dargestellt werden, da letzteres weder in der Kälte noch in der Wärme absorbirt wurde.

Bromaluminium bildet sich unter Feuererscheinung, wenn Brom vorsichtig mit Aluminium in Berührung gebracht wird. In zugeschmolzenen Röhren mehrmals über Aluminium sublimirt bildet es farblose glänzende Blättchen, die bei 90° zu einer beweglichen Flüssigkeit schmelzen und bei 265—270° C. sieden. Es hat im Uebrigen die grösste Aehnlichkeit mit dem Jodid, namentlich in Bezug auf die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Seine Zusammensetzung ist $\dot{Al}Br_3$, denn es enthält 89,64 p. C. Brom (berechnet 89,77 p. C.)

Die Formel des aus Wasser krystallisirten Salzes ist $\dot{Al}Br_3 + 12\dot{H}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
Al	63,55	63,41	63,60	63,94
Br	7,74	7,47	7,93	7,29
$\dot{H}$	28,71	29,12	28,47	28,77

Die Verbindung des Bromaluminiums mit Bromkalium wurde durch Zusammenschmelzen beider in verschlossener Röhre und Entfernung des überschüssigen Bromaluminiums durch stärkere Hitze dargestellt. Es ist dem entsprechenden Doppel-Jodid und Chlorid ähnlich und besteht aus $KBr + \dot{Al}Br_3$, in 100 Th.:

			Berechnet.
Al	7,70	7,55	7,08
Br	82,67	83,12	82,78
K	10,92	10,03	10,14

Das Bromaluminium absorbirt Ammoniakgas, schwillt auf und zerfällt zu einem lockern weissen Pulver. Es verliert durch Erwärmen und an der Luft Ammoniak, ist fast völlig sublimirbar, jedoch nicht ohne Ammoniakverlust und verhält sich gegen Wasser wie das Jodaluminium-Ammoniak.

Das Bromaluminium absorbirt langsam Schwefelwasserstoff und bildet dann eine gelblich-weisse Masse, die beim Schmelzen das Gas wieder abgiebt.

Die Farblosigkeit des Jodids und Bromids des Aluminiums liess dieselbe Eigenschaft auch beim Chlorid vermuthen und die gewöhnliche Angabe der grünlich-gelben oder citronengelben Farbe als von einem unreinen Produkt

geltend wahrscheinlich erscheinen. Der Verf. hat daher in dieser Rücksicht einige Versuche angestellt (a. a. O. p. 269). Es wurde Aluminium in trocknem Chlorgàs erwärmt, das gelbe Chlorid mit Metallpulver in zugeschmolzener Röhre mehrmals sublimirt und in der That ein völlig farbloses Produkt erhalten, welches die Zusammensetzung $AlCl_3$ hatte. Die Operation ist so auszuführen: Beinahe das ganze Rohr, in welchem das Chlorid eingeschmolzen ist, wird stark erhitzt, um den Druck zu vermehren, sonst sublimirt es, ehe es schmilzt; dann erhält man einige Zeit das Chlorid über dem Metallpulver im Schmelzen und steigert erst später die Hitze bis zum Sublimiren. Es muss dabei Ueberschuss an Metallpulver vorhanden sein.

XXIV.

Ueber die oxalsauren Salze der schweren Metalloxyde.

Im Anschluss an ihre frühern Untersuchungen (s. dies. Journ. LXXIII, 42) theilen Souchay und Lenssen Weiteres über Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung der Oxalate mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 245).

Oxalsaures Wismuthoxyd. Das neutrale Salz scheidet sich sogleich als krystallinischer Niederschlag aus, wenn zu einer gesättigten Oxalsäurelösung eine Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds gesetzt wird. Das Salz ist unlöslich in Wasser und längere Zeit damit in Berührung zersetzt es sich in ein basisches Salz; es ist auch unlöslich in Weingeist und Aether, schwer löslich in Oxalsäure, Essigsäure und kalter Salpetersäure, leicht löslich in kalter Salzsäure und warmer Salpetersäure. Es besteht lufttrocken aus $\ddot{B}i_2(C_4O_6)_3 + 15\dot{H}$, verliert bei 100° C. 14,3 p. C. = 13 At. Wasser, wird dabei röthlich violett, bei weiterem Erhitzen färbt es sich braun, zuletzt schwarz, und besteht dann aus einem Gemenge von Oxalat und Wismuthoxydul.

Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes in 100 Th.:

	Atomgew.				Berechnet.
$2\ddot{B}i$	464	56,67	56,95	56,77	56,93
$3C_4O_6$	216	26,82			26,50
$15\dot{H}$	135				16,57

In concentrirter heisser Lösung des neutralen Kalioxalats löst sich das vorige Salz leicht auf und beim Erkalten scheidet sich ein Doppelsalz in kleinen verwachsenen Prismen aus $(\ddot{B}i\dot{K}_3)(C_4O_6)_3 + 2(\dot{K}_2C_4O_6) + 24\dot{H}$. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man ein anderes mit 15,53 p. C. Wismuthoxyd, was der Formel $(\ddot{B}i\dot{K}_3)(C_4O_6)_3 + 4(\dot{K}_2C_4O_6) + 24\dot{H}$ entspricht. Mit Wasser zerfallen beide in basisches Wismuthoxalat.

Oxalsaures Wismuthoxyd-Ammoniak. Wird mit Ammoniumoxalat wie bei der Darstellung des Kalidoppelsalzes verfahren, so scheiden sich ähnliche Krystalle ab, die aus $\ddot{B}i(\dot{N}H_4)_3(C_4O_6)_3 + 6.((\dot{N}H_4)_2C_4O_6) + 24\dot{H}$ bestehen, bei 100° ihr sämmtliches Krystallwasser verlieren, in heissem Wasser sich leicht lösen, aber bald aus der Lösung Wismuthoxalat abscheiden.

Ein analoges Natrondoppelsalz darzustellen gelang nicht.

Basisch-oxalsaures Wismuthoxyd. Durch Auskochen des neutralen Salzes mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, bildet sich ein Salz, dessen Formel nach Heintz $\ddot{B}i_2(C_4O_6)_2 + 3\dot{H}$ ist. Aber die Analyse der Verf. führte zu der Formel $\ddot{B}iC_4O_6 + 2\dot{H}$. Bei 100° C. verliert es kein Wasser, bei 132° beginnt schon Zersetzung. Es ist in kaltem und heissem Wasser unveränderlich, löst sich schwer in Essig- und Oxalsäure, leicht in Salz- und Sapetersäure.

Oxalsaures Antimonoxyd. Ein neutrales Salz zu gewinnen gelang auf keine Weise. Wird in kalt gesättigte Oxalsäure eine salzsaure Antimonchlorürlösung eingetragen, so scheidet sich nach einiger Zeit ein körniger Niederschlag aus, der mit wenig Wasser gewaschen aus $\ddot{S}bC_4O_6 + 2\dot{H}$

besteht, bei 100° C. 1 Atom, bei 220° beide Atome Wasser verliert, dabei aber schwärzlich sich färbt und in kochendem Wasser einen Theil Oxalsäure abgiebt.

Das *Doppelsalz mit Kali*, welches schon Peligot und Lassaigne mit abweichenden Resultaten analysirten, erhielten die Verf. durch Eintragen von frisch gefälltem Antimonoxyd in die kochende Lösung von saurem Kalioxalat. Die erkaltende Lösung setzt warzenförmige Krystallgruppen ab, die aus $\dot{K}_2\ddot{S}b(C_4O_6)_2 + 12\dot{H}$ bestehen, in 100 Th.:

			Atomgew.	Berechnet.
$\dot{K}$	23,67		141,3	23,19
$\ddot{S}b$	23,84	23,20	144	23,67
$\ddot{C}$	—	—	216	35,43
$\dot{H}$	—	—	108	17,71

Es ist leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich, auch ein wenig in Weingeist, nicht in Aether, wird durch Mineralsäuren zersetzt und verliert bei 100° C. 6 Atome Wasser.

Das *Natrondoppelsalz*, wie das vorige dargestellt, bildet glänzende deutliche Krystalle, $\dot{N}a_3\ddot{S}b(C_4O_6)_3 + \dot{N}a_2C_4O_6 + 20\dot{H}$, verliert bei 100° C. 10 Atome Wasser, löst sich in kaltem wie heissem Wasser unzersetzt und verhält sich gegen Alkalien und Säuren wie Brechweinstein.

Ein Lithiondoppelsalz konnten die Verf. nicht erhalten.

Das *Ammoniakdoppelsalz* schied sich nicht in Krystallen ab, selbst als die dicke ölähnliche Flüssigkeit unter 0° abgekühlt wurde. Dagegen als die Lösung erst durch Zusatz von ein wenig absolutem Alkohol saures oxalsaures Ammoniak abgesetzt hatte, gab sie bei weiterem Zusatz von viel mehr Alkohol deutliche Nadeln des gewünschten Salzes $(\dot{N}H_4)_2\ddot{S}b(C_4O_6)_3 + 4\dot{H}$, dessen procentige Zusammensetzung:

			Berechnet.
$\dddot{S}b$	30,23	29,89	30,39
$\dot{N}H_4$	15,87	—	16,45
$\ddot{C}$	45,87	—	45,57
$\dot{H}$	—	—	7,59

Oxalsaures Manganoxyd-Kali kann in Krystallen erhalten werden, wenn 3 Th. Oxalsäure mit Kali neutralisirt, mit 4 Th. Oxalsäure und hierauf mit künstlich bereitetem Mangansuperoxyd versetzt werden. Die Lösung muss durch Asbest filtrirt werden und giebt abgekühlt und mit Alkohol vermischt purpurrothe Nadeln $\dot{K}_3\dddot{M}n(C_4O_6)_3+6\dot{H}$. Aber im Lichte zersetzen sich sowohl Lösung als Krystalle augenblicklich, erstere unter Aufschäumen.

Oxalsaures Eisenoxydul fällt, wie bekannt, als hellgelbes Pulver nieder, wenn Eisenvitriol mit der Hälfte seines Gewichts Kleesäure vermischt wird. Es besteht aus $\dot{F}e_2C_4O_6+4\dot{H}$ und löst sich in 4500 Th. kalten, in 3800 Th. heissen Wassers.

In oxalsaurem Kali löst es sich beträchtlich und die Lösung setzt bei Zumischung von Alkohol braunrothe Tropfen ab, die später hellgelb krystallinisch erstarren, $(\dot{K}\dot{F}e)C_4O_6+2\dot{H}$. Die Lösung absorbirt rasch Sauerstoff.

Oxalsaures Kali und arsenige Säure. Eine Verbindung von arseniger Säure mit Oxalsäure scheint nicht zu existiren, denn die erstere krystallisirt aus letzterer Säure isolirt aus. Löst man arsenige Säure in heisser Sauerkleesalzlösung, so scheiden sich beim Erkalten harte glasglänzende Krystalle aus, die 20,47 p. C. $\dddot{A}s$ und 25,94 p. C. $\dot{K}$ enthalten und wahrscheinlich aus $\dot{K}_2\dddot{A}s(C_4O_6)_3+6\dot{H}$ bestehen, welche Formel 20,47 p. C. $\dddot{A}s$ und 27,7 p. C. $\dot{K}$ verlangt.

Oxalsaures Platinoxydul-Natron. Das von Döbereiner für oxalsaures Platinoxydul gehaltene Salz ist ein Doppelsalz mit Natron. Wenn Platinoxyd-Natron mit Oxalsäure behandelt wird, so entsteht unter Aufbrausen eine erst rothe, dann violette und zuletzt indigblaue Lösung, die

kupferrothe Nadeln ($\dot{N}a\dot{P}t$) $C_4O_6 + 4\dot{H}$ absetzt. Diese zersetzen sich feucht an der Luft schnell, verpuffen beim Erhitzen und lösen sich in Aether und Alkohol gar nicht, in kaltem Wasser wenig, in heissem mit grünlicher Farbe. Die Lösung wird beim Eindampfen tiefblau und durch Salzsäure sogleich entfärbt. — Die folgenden Krystallisationen enthalten weniger Platinoxydul und mehr Natron, da beide Basen isomorph sind.

XXV.

Die Constitution des Knallquecksilbers.

Die Ansicht Schischkoff's über die Constitution der Knallsäure (s. dies. Journ. LXX, 482) hat A. Kekulé veranlasst, die seinige (s. ibid. p. 478) noch einmal experimentell zu prüfen. Er ist dabei zu dem Resultat gelangt, dass seine Ansicht die richtigere sei. Sie unterscheidet sich von derjenigen Schischkoff's darin, dass sie nur ein halb so grosses Atomgewicht statuirt und die Hälfte des Stickstoffs als Nitrogruppe vorhanden betrachtet, während Schischkoff nur $^1/_4$ des Stickstoffs als Nitrogruppe annimmt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 279).

Die hauptsächlichste Prüfung, welche Kekulé vornahm, lief darauf hinaus, nachzuweisen, dass bei gewissen Zersetzungen der Stickstoff zur Hälfte einer Nitrogruppe, zur andern Hälfte einer Cyangruppe angehörig sich darthue. Da bei Glühen mit Natronkalk, der als NO_4 vorhandene Stickstoff nicht oder nur unvollkommen als Ammoniak austritt, so wurde Knallquecksilber auf diese Art zersetzt. Hätte nur der als Cyan vorhandene Stickstoff das Ammoniak geliefert, so hätte man 4,9 p. C. Stickstoff erhalten müssen; die Analyse ergab 6,29—6,21 p. C., also zu viel. Aber für Schischkoff's Formel ist dies zu wenig, denn nach dieser hätte man $^3/_4$ des Stickstoffgehaltes, d. i. 7,4 p. C. mindestens erhalten müssen. Da nun aber die

		Ber
S̈b	30,23	29,89
$\dot{N}H_4$	15,87	—
C̈	45,87	—
Ḣ	—	—

Oxalsaures Manganoxyd-Kali k:
ten werden, wenn 3 Th. Oxalsä
mit 4 Th. Oxalsäure und hierau
Mangansuperoxyd versetzt w
durch Asbest filtrirt werden
Alkohol vermischt purpurr
Aber im Lichte zersetzen s
augenblicklich, erstere un

Oxalsaures Eisenoxyd
Pulver nieder, wenn
Gewichts Kleesäure ve
$+4\dot{H}$ und löst sich
Wassers.

In oxalsaurem
Lösung setzt be
Tropfen ab, di
$(\dot{K}\dot{F}e)C_4O_6+2I$

Oxalsaur
von arsenige
ren, denn di
aus. Löst
lösung, s
zende K
enthalte
stehe
verl

fi

Verf. in
ber. Es hat
Kohlensäure-
Quecksilberbromid
dung, aus welcher
, und die man betrach-
in welchem 1 At. Brom
der als ein Knallquecksilber,
durch eben so viele Atome

= Knallquecksilber.
= neue Verbindung.

er mit Wasser und Brom in eben
estillirt, so geht ein anfangs durch
Chlorpikrin riechendes Oel über, dann
weis im Kühlrohr erstarrt, theilweis
zum Krystallisiren gebracht werden
unlöslichen Krystalle lassen sich
umkrystallisiren, sind völlig farblos,
bei 50° und sieden bei 130—135°
Zersetzung; die Dämpfe verursachen,
Schon bei gewöhnlicher Temperatur
Dämpfe, welche die Augen heftig
längeres Kochen mit Kali und Eisen-
alt man Cyanreaction. Die Analyse er-
Resultate, für a) direct dargestellte,
sirte Substanz

b.	Berechnet.
9,73	9,84
—	11,47
—	13,11
(0)	65,59

...men *Cyandibrompikrin*
...elcher dieser Stoff
...l sie wird durch

	... H H H
	... H Cl Cl Cl
	C_2 H (NO_4) (NO_4) (NO_4)
	C_2 (NO_4) Cl Cl Cl
...l	C_2 (NO_4) (NO_4) Cl Cl
	C_2 H H H Cy
...tonitril	C_2 Cl Cl Cl Cy
...acetonitril	C_2 (NO_4) (NO_4) (NO_4) Cy
...mnitroacetonitril	C_2 (NO_4) Br Br Cy
...allquecksilber	C_2 (NO_4) Hg Hg Cy

...e Eigenschaften und Zusammensetzung des neben ... Cyandibrompikrin zugleich sich bildenden Oeles hat ...er Verf. nicht sicher ermitteln können, aber es ist sehr wahrscheinlich nichts anderes als Brompikrin, da das Cyand...brompikrin durch Behandlung mit überschüssigem Brom Brompikrin liefert.

Aus dem oben angeführten Verhalten schliesst der Verf. mit Sicherheit, dass die Molekulargrösse (das Atomgewicht) des Knallquecksilbers $C_4N_2O_4Hg_2$ sei, und dass die rationelle Formel $C_2(NO_4)CyHg_2$ am besten Rechenschaft von dessen chemischem Verhalten giebt.

Lässt man auf isocyanursaures (fulminursaures) Kali in wässriger Lösung Brom einwirken, so entweicht mit Aufbrausen und unter Erwärmung reichlich Kohlensäure und es scheidet sich ein Oel aus, welches krystallisirt, wenn kein Brom im Ueberschuss angewendet wurde. Die Krystalle sind ebenfalls Cyandibrompikrin. Dieser Versuch spricht durchaus gegen Schischkoff's Annahme für die Constitution des Knallquecksilbers. Denn enthielte die Knallsäure 1 Aeq. *Nitroacetonitril* + 2 Aeq. Cyansäure und

die Isocyanursäure 1 Aeq. Nitroacetonitril + 1 Aeq. Cyansäure, so müsste erstere bei obiger Zersetzung mehr Kohlensäure abgeben als letztere, während doch das Knallquecksilber gar keine Kohlensäure liefert.

Die Zusammensetzung der Isocyanursäure ist augenscheinlich complicirter als die der Knallsäure.

XXVI.

Ueber die Bildung des Indigblaus.

Von

Ed. Schunck.

(Philos. Magaz. (4.) XV. No. 98. p. 117.)

(Fortsetzung von Bd. LXXIV, 102.)

Das *Indifulvin*, welches durch Verdampfen seiner alkoholischen Lösung als eine röthlichgelbe harzähnliche durchsichtige Masse erhalten wird, ist trocken, spröde und leicht zu pulvern, und völlig unlöslich in Aetzalkalien (Unterschied von Indiretin), selbst wenn es darin mit Traubenzucker oder Zinnchlorür gekocht wird (Unterschied von Indirubin). Mit starker Natronlauge behandelt giebt es eine Spur, mit Kalikalk geglüht eine merkliche Menge Ammoniak. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es, brennt dann mit heller Flamme und hinterlässt schwer verbrennliche Kohle. In einem Glasrohr erhitzt giebt es wie roher Indigo, Dämpfe von starkem Geruch, welche sich zu einem braunen Oel und schliesslich zu einer festen krystallinischen Masse verdichten.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grünlich brauner Farbe und diese wird beim Erwärmen schwarz, indem sie schweflige Säure entwickelt.

Kalte und kochende Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration wirkt nicht sehr auf Indifulvin, aber kalte rauchende Säure giebt damit eine röthlich gelbe Lösung,

aus welcher Wasser orangefarbige Flocken fällt. Wird die Lösung gekocht und verdampft, so bleibt eine röthlichgelbe harzartige, in Alkohol und Alkalien lösliche Masse zurück, welche an Wasser eine krystallisirbare Substanz abgiebt, die nicht Oxalsäure ist.

Zweifach chromsaures Kali und Schwefelsäure zersetzen das Indifulvin nur langsam und Chlor verwandelt es in einen röthlich gelben in Alkalien löslichen Körper.

Die beiden einzigen zur Analyse geeigneten Proben des Indifulvins, welche der Verf. erhielt, hatten verschiedene Zusammensetzung, und wenn sie beide, wie vorauszusetzen, rein waren, so giebt es zwei Substanzen mit den allgemeinen Eigenschaften des Indifulvins, deren Formeln unter einander und zu der des Indicans in einfacher Beziehung stehen.

Die Zusammensetzung der einen (a) ist $C_{22}H_{10}NO_3$, die der andern (b) $C_{44}H_{19}N_2O_3$; der Verf. benennt die erste mit a Indifulvin, die zweite mit b Indifulvin.

Die Analyse lieferte für 100 Th.:

	a.	Berechnet.	b.	Berechnet.
C	73,40	73,33	78,32	78,80
H	5,39	5,55	5,81	5,67
N	8,12	7,77	8,56	8,35
O	—	13,35	—	7,18

Das *Indihumin* ist ein sepia-braunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien mit brauner Farbe und daraus mit Säuren fällbar. Auf Platinblech schmilzt es nicht und verbrennt leicht vollständig. Es löst sich leicht in siedender Salpetersäure, und die gelbe Lösung hinterlässt, verdampft, einen orangegelben in Wasser unlöslichen Rückstand.

Das Auftreten des Indihumins unter den Zersetzungsprodukten des Indicans ist so spärlich, dass man es bisweilen nicht einmal auffindet, und die Ursache seiner Bildung ist noch nicht klar. Das einzige Mal, wo es in hinreichender Menge erhalten wurde, war durch Verdampfen eines weingeistigen Waidextracts, Zusatz von Wasser zum Rückstand, Versetzen des Filtrats mit Schwefelsäure, Abfiltriren, Absonderung des im Filtrat ausgeschie-

denen Indigblaus, Kochen des davon Abfiltrirten, Waschen des hierbei abgeschiedenen braunen Pulvers mit Wasser und Erschöpfen desselben mit einer siedenden Mischung von Alkohol und Ammoniak. Der hierbei bleibende unlösliche Rückstand, das Indihumin, lieferte folgende procentige Zusammensetzung, entsprechend der Formel $C_{20}H_9NO_6$

		Berechnet.
C	62,86	62,82
H	4,71	4,71
N	7,19	7,33

Das *Indifuscin* wird stets als dunkelbraunes Pulver gewonnen, dem Indihumin sehr ähnlich. Es löst sich nicht in siedendem Wasser und nur spärlich in kochendem Alkohol, dagegen leicht in alkoholischem Ammoniak und scheidet sich aus diesem grossentheils in braunen Flocken bei Zusatz von Säuren aus. Auch wässrige Lösungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen es mit brauner Farbe, die ammoniakalische Lösung giebt braune Niederschläge mit den Salzen von Baryterde, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisen, Zink, Kupfer, Blei, Quecksilber und Silber, in denen alles Indifuscin enthalten ist.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe und entwickelt beim Erhitzen schweflige Säure. Schwefelsaure chromsaure Kalilösung färbt sich schnell grün. Siedende verdünnte Salpetersäure oxydirt es und liefert Oxalsäure und Pikrinsäure. Chlor greift es an und verwandelt es in eine amorphe in Alkohol lösliche braune Masse.

Trocken destillirt giebt das Indifuscin Dämpfe vom Geruch brennenden Torfs und ein öliges Destillat, bei Luftzutritt verbrennt es, ohne zu schmelzen, und ohne Asche zu hinterlassen, schwer.

Das Indifuscin entsteht stets bei Zersetzung des Indicans, jedoch am reichlichsten, wenn letzteres vorher mit Wasser und Sauerstoff in Berührung war. Inzwischen zeigen die Analysen, dass es keine homogene Substanz sei trotz der äusserlich übereinstimmenden Eigenschaften. Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 59,4 und 67,5 p. C.

der Stickstoffgehalt zwischen 5,78—7,12 p. C. und der Sauerstoffgehalt zwischen 29,12 und 20,03. Dennoch berechnet der Verf. zwei Formeln als Extreme, nämlich $C_{24}H_{10}NO_9$ und $C_{22}H_{10}NO_5$ und giebt der letztern Substanz den Namen *Indifuscon*, insofern sie aus ersterer durch Kohlensäureverlust entstanden gedacht werden kann. Und in der That liess sich durch Kochen mit Natronlauge aus einem Specimen mit 60 p. C. Kohlenstoff eines mit 63,22 p. C. darstellen, aber es gelang nicht, eine Substanz von intermediärer Zusammensetzung zwischen den beiden Formeln zu gewinnen.

Das *Indiretin* scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung als dunkelbraunes glänzendes Harz aus, ähnlich dem Indifulvin, aber leicht löslich in allen alkalischen Flüssigkeiten. Auf Platinblech schmilzt es, brennt mit gelber russender Flamme und hinterlässt eine langsam verbrennende Kohle. Bei trockner Destillation giebt es stark riechende Dämpfe und ein öliges Destillat. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe, die beim Erwärmen schwarz wird, indem sich schweflige Säure entwickelt. Siedende Salpetersäure zersetzt es und die gelbe Lösung hinterlässt einen braunen harzigen Rückstand, der unlöslich in Wasser ist und etwas Pikrinsäure enthält. Gegen Natronlauge und Kalikalk verhält es sich wie Indifulvin.

Die braune ammoniakalische Lösung fällt Chlorbarium, Chlorcalcium und salpetersaures Silberoxyd und entfärbt sich dadurch. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag und essigsaures Kupferoxyd fällt aus ihr theilweis die braune Substanz.

Die früher für das Indiretin gegebene Formel $C_{36}H_{20}NO_{13}$ corrigirt der Verf. nach den neuern Analysen in $C_{36}H_{17}NO_{10}$, in 100 Th:

				Berechnet.
C	66,07	66,09	65,96	66,05
H	5,64	5,46	5,60	5,19
N	—	3,84	3,81	4,28
O	—	—	—	24,48

Die analysirten Proben waren bei 100° C. und bei 190° C. getrocknet und die Differenz im Wassergehalt mit den frühern setzt der Verf. nicht auf Rechnung einer mehr oder weniger vollsändig getrockneten Substanz, sondern weiss sie nicht, zu erklären.

So weit die Beschreibung der in Wasser unlöslichen Zersetzungsprodukte des Indicans durch Säuren. Um die in Wasser löslichen zu erhalten, wurde die Zersetzung mittelst Schwefelsäure bewerkstelligt und nach Entfernung der unlöslichen Produkte die schwefelsaure Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und dann in dem früher erwähnten Verdunstungsapparat mittelst eines Luftstroms eingedampft. Der hellbraune Syrup, welcher hinterblieb, löste sich fast völlig in Alkohol und diese Lösung wurde mit ihrem zweifachen Volum Aether vermischt. Nach 24 Stunden hatte sich ein brauner Syrup abgesetzt, auf dessen Oberfläche und an den Glaswänden aber fanden sich feine weisse Krystalle, die auch bei der Bereitung des Indicans auf dieselbe Art beobachtet wurden und stets als dessen Zersetzungsprodukt unter gleichen Umständen auftreten. Diese Krystalle, durch Abpressen, Umkrystallisiren aus Wasser mittelst Thierkohle, und aus Alkohol gereinigt, hatten alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des *Leucins*.

Der gleichzeitig mit dem Leucin vermittelst des Aethers ausgefällte braune Syrup bestand wesentlich aus der durch Zersetzung des Indicans gebildeten Zuckerart, die eine andere Zusammensetzung als die andern Zuckerarten hat und darum vom Verf. *Indiglucin* genannt wird. Um dieses rein zu erhalten, wurde der braune Syrup mit Bleizuckerlösung vermischt, der geringe entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, worauf die gelbe Indiglucin-Bleiverbindung niederfiel. Diese zersetzte man mit Schwefelwasserstoff und digerirte die Lösung so lange mit Thierkohle, bis sie entfärbt war und mit Bleizucker und Ammoniak einen rein weissen Niederschlag gab. Der beim Verdampfen über Schwefelsäure resultirende Syrup wurde in Alkohol gelöst und durch

Aether wieder ausgefällt und man gewann so einen blassgelben Syrup von süsslichem Geschmack.

Zu den früher angeführten Eigenschaften ist nur noch Folgendes hinzuzufügen: Die wässrige Lösung des Indiglucins giebt mit Barytwasser erst nach Zusatz von Alkohol einen flockigen gelben Niederschlag. Sie löst Kalkerdehydrat auf und scheidet beim Kochen einen voluminösen gelben Niederschlag ab, der sich beim Erkalten völlig wieder auflöst; bei Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung fällt ein gelber Niederschlag zu Boden und die Lösung entfärbt sich beinahe.

Mit kochender Salpetersäure liefert Indiglucin Oxalsäure. Mit Hefe vermischt geht es keine Gährung ein, inzwischen wird die Lösung allmählich sauer.

Die freie Substanz besteht aus $C_{12}H_{10}O_{12}$, ihre Bleiverbindung aus $C_{12}H_9O_{11}\dot{P}b_4$, im Vacuo getrocknet. Die Analyse ergab für letztere

		Berechnet.
C	11,75	11,69
H	1,66	1,46
$\dot{P}b$	72,10	72,55

Die flüchtigen Produkte, welche beim Destilliren der Indicanlösung mit Schwefelsäure entweichen, sind Kohlensäure, Ameisensäure (als Bleisalz dargestellt), Essigsäure (als Silbersalz gewonnen) und eine fettige Säure, wahrscheinlich Propionsäure, die in geringer Menge dem essigsauren Silberoxyd beigemengt war.

Nach dem Bisherigen lässt sich nun die Zersetzung des Indicans durch Säuren in die verschiedenen Produkte durch folgende Schemata erläutern:

$$\underbrace{C_{52}H_{33}NO_{36}}_{\text{Indican.}} + 2\dot{H} = \underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau oder Indirubin.}} + 2.\underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + 10\dot{H} = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + 2\ddot{C}.$$

Die Umsetzung des Indigblaus in Leucin u. s. w. muss jedoch stattfinden, ehe die Atome des Indicans sich

zu Indigblau zusammenordnen; denn das fertige Indigblau wird durch verdünnte Säuren nicht zersetzt.

$$\underbrace{C_{52}H_{31}NO_{34}}_{\text{Indican.}} + 5\dot{H} = \underbrace{C_{22}H_{10}NO_3}_{\text{a. Indifulvin.}} + 3.\underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + 3.\underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin.}}$$

$$2.\underbrace{C_{52}H_{31}NO_{34}}_{\text{Indican.}} + 7\dot{H} = \underbrace{C_{44}H_{19}N_2O_3}_{\text{b. Indifulvin.}} + 4.\underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin.}} + 5.\underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + 2\ddot{C}$$

$$\underbrace{C_{52}H_{31}NO_{34}}_{\text{Indican.}} + 4\dot{H} = \underbrace{C_{20}H_9NO_6}_{\text{Indihumin.}} + 2.\underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin.}} + \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propionsäure.}} + 2\ddot{C}$$

$$\underbrace{C_{52}H_{31}NO_{34}}_{\text{Indican.}} + 3\dot{H} = \underbrace{C_{22}H_{10}NO_5}_{\text{Indifuscon.}} + 2.\underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin.}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + 2\ddot{C}$$

$$\underbrace{C_{52}H_{31}NO_{34}}_{\text{Indican.}} - 4\dot{H} = \underbrace{C_{36}H_{17}NO_{10}}_{\text{Indiretin.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin.}} + 4\ddot{C}.$$

Die Bildung der Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure, welche nur stattfindet, wenn nicht Indigblau oder Indirubin entstehen, geht augenscheinlich auf Kosten eines Antheils sich zersetzenden Indiglucins vor sich ($C_{12}H_{10}O_{12} = C_6H_6O_4, C_4H_4O_4$ und $2\ddot{C}$), daher werden auch in diesen Fällen nicht 3, sondern 2 oder 1 Atom Indiglucin abgeschieden. Einige von diesen Zersetzungsprodukten können sich dann mit dem Rest vereinigen, andere treten frei aus, wie z. B. bei der Bildung des Indihumins; dieses entsteht durch Vereinigung der Essigsäure mit den Atomen der Indigbläugruppe, während des Indifuscon aus letzteren nebst Propionsäure gebildet gedacht werden kann, und das Indifuscin durch Hinzutritt von Propionsäure und Kohlensäure zur Indigblaugruppe.

Es versteht sich von selbst, dass bei allen diesen Erklärungsgleichungen, in denen man eines der entstandenen Produkte sich zusammengesetzt vorstellt aus Indigblau und einer der genannten Säuren oder anderer Körper, wie z. B.

Indihumin = Indigblau + Essigsäure.

a. Indifulvin = Indigblau + Propylaldehyd — Wasser etc.

nicht das Indigblau als solches in Verbindung angenommen werden darf, sondern nur die Elemente in dem Verhält-

niss, wie sie das Indigblau constituiren. Denn sonst müsste sich aus jedem der Stoffe Indigblau oder dessen Zersetzungsprodukte gewinnen lassen, was nicht der Fall ist. Wenigstens gelang es nicht, durch Behandlung mit Natronlauge aus Indifuscin Anthranilsäure darzustellen.

Aber es kann durch die Zerlegungsschemata angedeutet werden, dass die Elemente, welche unter den obigen Umständen Indifulvin, Indihumin etc. bildeten, unter andern unbekannten Verhältnissen entsprechende Mengen Indigblaus gebildet haben würden, und dass das Indigblau nicht als präexistirend im Indican anzunehmen ist.

XXVII.

Identität der Nitrosalicyl- und Anilotinsäure.

Die von Piria jüngst in Abrede gestellte Identität der Anilotinsäure mit der Nitrosalicylsäure (s. dies. Journ. LXVIII, 41) behauptet neuerlich dennoch Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 299), da die angeblichen Differenzen in den Eigenschaften beider Säuren, welche Piria hervorgehoben hatte, nicht vorhanden seien.

Denn was die Löslichkeit der Silbersalze anlangt, so sind beide in kaltem Wasser schwer löslich, indem 1 Th. nitrosalicylsaures 1200 Th. braucht und das anilotinsaure fast genau eben so viel. Aehnlich verhält es sich mit der Löslichkeit der beiden freien Säuren: von heissem Wasser brauchte die Nitrosalicylsäure 34 Th., die Anilotinsäure 35 Th.; an Wasser von 16° erstere 1539 Th., letztere 1538 Th. von 17°. Die beim Erkalten der warm gesättigten Lösungen beider Säuren abgeschiedenen Krystalle waren beide wasserfrei. Aus Aether kann man die Krystalle beider Säuren sowohl wasserfrei als wasserhaltig bekommen; an trockner Luft verlieren die wasserhaltigen Krystalle ihr Wasser völlig. Anilotinsäure, aus Aether krystallisirt, verlor bei 100° 12,2 p. C., Nitrosalicylsäure

aus Aether, zwischen 12,6 und 13,2 p. C., also beide 3 Atome Ḣ.

Der neutrale anilotinsaure Baryt war leicht löslich in Wasser, enthielt 11,7 p. C. = 4 Aeq. Wasser wie der nitrosalicylsaure (12,6 p. C. Marchand) und 30,3 p. C. Baryt; das basische Barytsalz enthielt 9,6 p. C. Wasser und 45,5 p. C. Baryt, während das entsprechende nitrosalicylsaure Salz 9,4 p. C. Wasser gab und Marchand darin 41,3 p. C. Baryt fand. Der Barytgehalt des Salzes $\dot{B}aC_{14}H_4NO_9 + \dot{B}a\dot{H}$ berechnet sich zu 45,5 p. C. Darnach verlieren beide Salze bei 140° 4 Atome Wasser = 9,7 p. C. und hinterlassen das Salz von obiger Zusammensetzung.

Der einzige Unterschied, den der Verf. nicht beseitigen konnte, blieb in der Farbe. Die Salze der Anilotinsäure mit 1 Aeq. Alkali sind farblos (nach Piria), aber der Verf. konnte sie nie farblos erhalten. Die Färbung der nitrosalicylsauren Salze den anilotinsauren gegenüber würde aber allein nicht die Annahme einer Verschiedenheit rechtfertigen.

Anm. Mit Versuchen über den Nachweis der Identität der beiden oben genannten Säuren habe ich mich ebenfalls längere Zeit schon beschäftigt und ich ging ebenfalls von Strecker's Voraussetzung aus. Aber meine Versuche, obwohl sie in vielen Punkten, wie in dem Verhalten des Silbersalzes, mit denen Strecker's übereinstimmten, lassen doch in andern Abweichungen blicken. Die Differenzen mit Marchand's Angaben bewogen mich, alle drei Säuren von Neuem darzustellen, die aus Indigo, Salicylsäure und Salicin, und ihre Verbindungen parallel zu studiren, womit ich zur Zeit noch beschäftigt bin.

Eine beträchtliche Abweichung fand ich zunächst im Verhalten der freien Säuren gegen concentrirte Schwefelsäure, diese löst und entwässert leicht und ohne Zerstörung die Anilotinsäure und Nitrosalicylsäure, aber sie bräunt stets die Indigsäure selbst, bei grösster Vorsicht im Erwärmen, und während ich von beiden erstern fast messbare Krystalle daraus erhielt, war dies bei der Indigsäure

bisher nicht der Fall. Die Anilotinsäure kann leicht farblos erhalten werden, die Indigsäure, wie es scheint, nie.

Es ist ferner eine Differenz in den Barytsalzen, zwischen mir und Strecker. Durch Absättigung der Anilotinsäure oder Nitrosalicylsäure mit kohlensaurem Baryt erhielt ich aus dem Filtrat sogleich ein krystallinisches basisches Salz von gelbrothen kugeligen Aggregaten, entsprechend $\dot{B}aC_{14}H_4NO_9 + \dot{B}a\dot{H}$, welches bis 165° nur 2,2 p. C. Wasser verlor und 46,1 p. C. Baryt enthielt. Aus der Mutterlauge davon (über Schwefelsäure verdampfend) schieden sich gelbe Krystalle aus, die bis 200° nur 10 p. C. Wasser verloren und der Formel $\dot{B}aC_{14}H_4NO_9 + 3\dot{H}$ entsprachen.

Meine weitern Versuche sind auf die Gewinnung der drei Ammoniaksalze in messbaren Krystallen und auf die Darstellung der Aetherarten gerichtet. Ich werde sie später mittheilen. W.

XXVIII.

Glykolsäure aus Essigsäure.

Die von R. Hofmann gemuthmasste Entstehung eines glykolsauren Salzes aus einem monochloressigsauren (s. dies. Journ. LXXI, 238) hat Kekulé durch Untersuchung der von Hofmann dargestellten Präparate bestätigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 286).

Es ist diese Thatsache besonders darum bemerkenswerth, weil sie das erste Beispiel darbietet für die Entstehung einer zweibasigen Säure (Glykolsäure) aus einer einbasigen (Essigsäure), und weil sie darthut, dass nur der Eintritt von Chlor und der Austritt von Wasserstoff es sind, welche aus dem einatomigen Radical ein zweiatomiges schaffen. Ganz analog ist der Uebergang des einatomigen Aethylradicals in das zweiatomige Glykolradical.

Das durch Erhitzen des monochloressigsauren Kalis bis 120° zurückbleibende, in kaltem Wasser unlösliche

weisse Pulver kann nichts anders sein als Glykolid, da es sich durch Kochen mit Kalkwasser sogleich in glykolsauren Kalk verwandelt. Man kann sämmtliche gebildete Glykolsäure gewinnen, indem man entweder die zur Trockne gedampfte Lösung des bis 120° erhitzten Kalisalzes mit Alkohol und Aether auszieht oder sie mit Kalkwasser kocht und das Kalksalz auskrystallisirt. Am farblosesten erhält man die Säure, wenn die Lösung des monochloressigsauren Kalis in zugeschmolzener Röhre eine Zeitlang bis 140° erhitzt wird.

Der Verf. hat die so erhaltene Säure und deren Salze genau untersucht, da noch manche Widersprüche über sie und ihr Silbersalz cursiren.

Die *Glykolsäure*, direct dargestellt, war nicht krystallisirt zu erhalten, aber wohl, wenn sie aus dem Silbersalz vermittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden war. Die grossen strahlig gruppirten Krystalle sind ausnehmend zerfliesslich und lösen sich leicht in Alkohol und in Aether.

Das *Kalksalz* giebt beim Erkalten der heissen nur einigermassen concentrirten Lösung sternförmige Gruppen feiner Nadeln, welche einen dicken Brei bilden. Die asbestglänzenden Krystalle lösen sich wenig in kaltem Wasser, verlieren bei 100° ihr Krystallwasser und haben die bekannte Zusammensetzung $C_4H_3CaO_6$.

Das *Barytsalz*, wie das vorige durch das Oxydhydrat dargestellt, ist weit löslicher als jenes und giebt grosse wasserhelle Krystalle aus nicht zu concentrirter Lösung, sonst Krusten. Es hat alle von Socoloff und Strecker angeführten Eigenschaften.

Das *Bleisalz* scheidet sich in kleinen, warzigen Gruppen aus, wenn eine heisse Lösung von glykolsaurem Kalk, mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, erkaltet.

Das *Silbersalz*, wie das vorige bereitet, scheidet sich in Krystallblättern aus, die gar nicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem sich lösen, aber dabei sich zerlegen, indem Reduction von Silber eintritt. Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus $AgC_4H_3O_6$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	13,12	13,11
H	1,65	1,64
Ag	59,03	59,02
O	—	26,23

Wie das monochloressigsaure Kali verhält sich auch das Ammoniumoxydsalz, es zerfällt in Salmiak und Glykolsäure.

Um zu erfahren, ob eine analoge Zersetzung auch bei den aromatischen Säuren eintrat, hat der Verf. monochlorbenzoësaures Kali sowohl trocken als in wässriger Lösung bis 200° erhitzt. Wäre die Voraussetzung richtig gewesen, so hätte sich Oxybenzoësäure bilden müssen ($C_{14}H_4ClKO_4$ und $2\dot{H} = C_{14}H_6O_6$ und KCl). Aber das Zersetzungsprodukt reagirte nicht sauer, sondern alkalisch und wahrscheinlich hatten sich Chlorbenzol und kohlensaures Kali gebildet.

XXIX.

Notizen.

1) *Ueber die elektrolytische Abscheidung des Kalium.*

(Briefliche Mittheilung v. Herrn E. Linnemann in Frankfurt a. M.)

Bei der elektrolytischen Zerlegung des Cyanlaliums nach meiner Methode (dies. Journ. LXXIII, 415) fand Herr Prof. Böttger, von welchem wichtigen Einflusse dabei die Form und Dicke der Elektroden sei, indem ein Versuch mit dem ursprünglich angewandten Coakstücke, das dick und plump war, schlechterdings nicht gelingen wollte. Herr Prof. Böttger machte mich darauf aufmerksam, dass es, da ich keine Maasse angegeben habe, und die Zeichnung der Polspitze ziemlich plump ausgefallen ist, noch manch Anderem so gehen möchte. Er schlug mir daher vor, eine ganz bestimmte Grösse und Dicke für diese Elektrode anzugeben. Wird ein gewöhnlicher Graphitbleistift der Länge nach gespalten,

das Graphitstäbchen losgetrennt, gespitzt und als Elektrode verwandt, so ist der Erfolg unfehlbar und lässt nichts zu wünschen übrig.

In der oben citirten Abhandlung ist übrigens p. 416 Z. 13 v. u. zu lesen *Vermeidung* statt Verminderung.

---

2) *Ueber die Constitution des Aldehyds und Chlorelayls.*

Um die Beziehungen des Aldehyds zum Chlorelayl zu erforschen, hat Dr. A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 321) mehrere Versuche angestellt.

Dass beide Verbindungen nicht wie Oxydations-, resp. Chlor-Produkte desselben Radicals zu betrachten seien, schliesst der Verf. aus seinen Experimenten, welche einen Austausch der Chloratome des Chlorelayls mit gleich viel Sauerstoffatomen nicht gestatteten. Als Elaylchlorür mit 2 Aeq. Silberoxyd bis 120° erhitzt wurde, fand nur theilweis Bildung von Chlorsilber statt und die unter Explosion geöffnete Röhre liess den lauchartigen Geruch des C_4H_3Cl bemerken. Aehnliches zeigte sich beim Erhitzen des Clorelayls mit Kalihydrat, wobei heftige Explosionen stattfanden.

Umgekehrt führten die Versuche den Sauerstoff im Aldehyd durch Chlor zu ersetzen, zwar zu der Gewinnung einer Chlorverbindung, aber nicht des Elaylchlorürs. Durch Zinnchlorid wurde Aldehyd zersetzt, es bildete sich aber nur Zinnchlorür, kein Zinnoxyd. Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Aldehyd war heftig und es entwich nur wenig Chlorwasserstoff. Das Destillat über 100° war Phosphoroxychlorid, das unter 100° Uebergegangene schied bei Zusatz von Wasser einen ölartigen Körper aus, der nach Waschen mit Wasser und Entwässern über Chlorcalcium fast vollständig zwischen 59 und 61° überging. Das Destillat war wasserhell, von süsslich ätherischem Geruch, 1,189 spec. Gew. bei 4,3° und hatte die Zusammensetzung $C_4H_4Cl_2$, war aber nur isomer mit Elaylchlorür, denn es hatte ein anderes spec. Gew. und einen andern

Siedepunkt, wurde auch durch alkoholische Kalilösung nur sehr schwierig zersetzt.

Diese Verbindung hält der Verf. für den wahren Chloräther des Glykols, nicht das Elaylchlorür, wie Würtz annimmt.

Da das specifische Volum des Sauerstoffs (nach Kopp) im Aldehyd ein anderes als im Alkohol und derselbe im letztern wahrscheinlich mit Wasserstoff zu Ḣ verbunden ist, so meint der Verf., sei er im Aldehyd mit Kohlenstoff vereinigt zu C_2O_2, und dann wäre die rationelle Formel des Aldehyds C_2H_4, C_2O_2, und die der eben erwähnten Chlorverbindung C_2H_4, C_2Cl_2, während die des Alkohols und Chlorelayls sind:

$$\begin{matrix} C_4H_4, HO \\ HO \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} C_4H_2, HCl \\ HCl. \end{matrix}$$

Durch diese Annahme sucht der Verf. die Schwierigkeit zu umgehen, welche die Entstehung des einatomigen Weinalkohols aus dem zweiatomigen Elayl darbietet, und die leichte Ableitbarkeit der zweiatomigen Alkohole in's Licht zu stellen. Denn die das Aldehyd ausmachende Atomgruppe ist zweibasiger (zweiatomiger) Natur und giebt mit Wasser verbunden den zweiatomigen Glykolalkohol

$$\begin{matrix} (C_2H_4, C_2O_2) \\ HO\ HO \end{matrix}$$

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend betrachtet der Verf. das Aldehyd als den Aether des Glykolalkohols und die Aldehyde überhaupt als die Aether der zweiatomigen Alkohole.

Die weitere Entwickelung seiner Ansichten, von denen der Verf. noch Einiges über die Säuren mittheilt, behält er spätern ausführlichen Betrachtungen vor.

---

3) *Durch Einwirkung von Ammoniak auf Allyltribromür*

hat Maxwell Simpson (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 16.) *p.* 785) eine neue Base erhalten, über welche er Folgendes mittheilt.

Das Allyltribromür durch Behandlung des Jodallyls mit überschüssigem Brom erhalten, wird durch Ammoniak zersetzt unter Bildung eines schweren Oels, das basische Eigenschaften zeigt und wegen seiner Zusammensetzung bemerkenswerth ist.

Um diesen Körper zu erhalten, mischt man 1 Vol. Tribromür mit ungefähr 6 Vol. einer Lösung von Ammoniak in schwachem Alkohol. Man erhitzt dieses Gemenge in einer zugeschmolzenen Röhre, während ungefähr sechs Stunden im Wasserbade. Die Zersetzung tritt fast augenblicklich ein, unter Ausscheidung einer beträchtlichen Quantität von Bromammonium, Nach dem Erkalten filtrirt man dieses Salz ab und versetzt das Filtrat mit einer grossen Menge Wasser. Die Flüssigkeit trübt sich dadurch alsbald, und nach einiger Zeit scheidet sich die neue Base in Form eines schweren Oeles ab. Man wäscht dasselbe mit Wasser, löst es in Chlorwasserstoffsäure und verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Das trockne Salz wird darauf wieder in Wasser gelöst, wodurch eine Spur einer öligen Masse abgeschieden wird und die Lösung abermals verdampft. Nach der Behandlung des Salzes mit Aether, in welchem es kaum löslich ist, trocknet man dasselbe unter der Luftpumpe. Die Analyse zeigte, dass das auf diese Weise erhaltene Salz ein Chlorammonium ist in welchem 4 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. des zweibasischen Radicals bromirtes Propylen C_6H_5Br ersetzt sind:

$N\overset{H_2}{H_2}Cl$	$N\overset{C_6H_5Br}{C_6H_5Br}Cl.$
Chlorammonium.	Chlorür des Bromopropyl-Ammoniums.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	24,69	24,40	23,80	23,45
Wasserstoff	3,43	3,64	3,76	3,84
Chlor	12,18	12,65	—	—
Brom	54,88	52,80	—	—
Stickstoff	4,80	4,77	—	—

Dieses Chlorür ist vollkommen neutral, schwach gelblich gefärbt, sehr löslich in Wasser und in Alkohol, wenig löslich in Aether. Sein süsser und aromatischer Geschmack hat etwas charakteristisches. Kali oder Ammoniak fällt die freie Base in Form einer öligen süssschmeckenden Flüssigkeit, die alkalisch auf Lakmus reagirt, aber nur schwache alkalische Eigenschaften besitzt, denn sie fällt weder die Kupfer- noch Silbersalze. Die Base ist schwach löslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. Der Verf. ist der Ansicht, dass sie im freien Zustande Sauerstoff enthält und ihre Zusammensetzung analog der des Kalis oder der Ammoniakbasen Hofmann's ist. Ihre Constitution würde in diesem Falle durch die Formel

$$N\begin{Bmatrix}C_6H_5Br\\C_6H_5Br\end{Bmatrix}O,HO$$

ausgedrückt sein, was durch den Versuch festgestellt werden soll.

Die Versuche sind in Würtz' Laboratorium angestellt worden.

---

4) *Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser.*

Der Nachweiss von dem Uebergang der Benzoësäure in Hippursäure im Organismus der Pflanzenfresser hatte die Frage nicht entschieden, ob in dem Futter der Pflanzenfresser die Benzoësäure oder ein Benzoylkörper vorhanden sei, vielmehr hatte man das Cumarin fälschlich für Benzoësäure gehalten und so die Umbildung erklärlich gefunden. Dr. W. Hallwachs hat nun eine Anzahl Futterkräuter, nach deren Genuss im Harn von Kühen reichliche Mengen Hippursäure sich vorfanden, genauer untersucht und in ihnen weder Benzoësäure noch einen Benzoylkörper gefunden (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 207). Da nun auch eine Bildung von Hippursäure aus Cumarin im Organismus nicht nachweisbar war, so muss die erstere eine andere Quelle als Benzoësäure oder Cumarin in der Nahrung der Pflanzenfresser haben.

Die Methoden, deren sich der Verf. bedient hat, um sowohl die Hippursäure als die Benzoësäure oder einen Benzoylstoff zu ermitteln, waren folgende.

Die Hippursäure genau zu bestimmen, muss Lehmann's Verfahren eine Modification erleiden. Wenn nämlich der mit Ueberschuss von Oxalsäure versetzte alkoholische Auszug des eingedampften Harns zur Trockne gebracht ist und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen wird, so zeigt das verdunstete Filtrat fast stets mikroskopische Krystalle genau vom Habitus der Hippursäurekrystalle. Diese Krystalle sind aber häufig nichts anderes als Oxalsäure; man muss sie daher noch weiter mit Kalk behandeln und aus dem hippursauren Kalk die Säure durch Salzsäure abscheiden u. s. w. So hat der Verf. in Fällen operirt, wo, wie beim Genuss des Cumarins, kleine Mengen Hippursäure im Harn mit Sicherheit aufgefunden werden sollten.

Um die Benzoësäure, als fertig gebildete, nachzuweisen, waren die gewöhnlichen auf die bekannten Eigenschaften der Benzoësäure gegründeten Methoden ausreichend. Zur Nachweisbarkeit eines Benzoylkörpers wurden die zu untersuchenden Gräser und Futterkräuter mit solchen Reagentien behandelt, welche entweder Benzoësäure oder Bittermandelöl oder beides erzeugen, nämlich Destillation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Braunstein, mit verdünnter Salpetersäure und mit Aetzbaryt.

Die Pflanzenstoffe wurden mit Alkohol und ausserdem mit Kalkwasser extrahirt, es fand sich keine freie Benzoësäure im Extract. Dann fand Maceration mit Wasser und Destillation statt; es war eben so wenig Bittermandelöl im Destillat zu erkennen als nach Behandlung des Rückstands mit einer Emulsion süsser Mandeln.

Von dem alkoholischen Auszug jeder Pflanze wurden eben so wie von dem nachherigen wässrigen Extract 2—4 Unzen auf die oben angegebenen Arten zur Erkennung eines Benzoylkörpers behandelt. Es war zwar bei der Destillation mit Chromsäure und Mangansuperoxyd die Anwesenheit des Bittermandelöls erkennbar, aber in so

geringer Menge, dass sie nur auf Rechnung der vorhandenen Proteïnsubstanzen zu setzen ist.

Versuche mit dem Aetherauszug, also wesentlich mit Chlorophyll, lehrten, dass dieses die Bildung der Hippursäure nicht veranlasst.

---

5) *Ueber die Spaltung des Piperins.*

Um die in v. Babo's und Keller's Versuchen (s. dies. Journ. LXXII, 53) unbestimmt gebliebene Zusammensetzung der Piperinsäure zu erforschen hat Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 317) nach demselben Verfahren die Säuren dargestellt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbrennung im Sauerstoffstrom gab folgende Zahlen für die procentige Zusammensetzung, entsprechend der Formel $C_{24}H_{10}O_8$

			Berechnet.
C	65,9	65,9	66,06
H	4,6	4,7	4,59

Damit stimmt die Analyse des Silbersalzes gut überein, welches bei 100° nichts verlor und die Zusammensetzung $\dot{A}gC_{24}H_9O_7$ besass

				Berechnet.
C	44,3	44,4		44,3
H	2,9	2,8		2,8
Ag	33,2	—	33,1	33,2

Mehre der von Keller und v. Babo untersuchten Salze stimmen ebenfalls mit der obigen Formel der Säure zusammen, andere wieder nicht.

Legt man nun nicht Laurent's und Gerhardt's Formel, wie v. Babo und Keller gethan haben, sondern die ältere Formel des Piperins, $C_{34}H_{19}NO_6$, zu Grunde, so erklärt sich dessen Spaltung am einfachsten

$$C_{34}H_{19}NO_6 + 2\dot{H} = \underbrace{C_{24}H_{10}O_8}_{\text{Piperinsäure.}} \text{ und } \underbrace{C_{10}H_{11}N}_{\text{Piperidin.}}$$

Demnach dürfte die rationelle Formel des Piperins wahrscheinlich sein

$$N\begin{cases}C_{24}H_9O_6\\C_{10}H_{10}\end{cases}$$

und es entspräche also dem Benzopiperidin $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{10}H_{10}\end{matrix}\right\}N$

und dem Cuminpiperidin $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{10}H_{10}\end{matrix}\right\}N$.

---

6) *Ueber Chloralid.*

Die Zersetzung des Chlorals mittelst Schwefelsäure, bei welcher Städeler die Bildung des Chloralids beobachtete (s. dies. Journ. XXXIX, 245), geht nach Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 293) am besten vor sich, wenn man das einmal über Schwefelsäure destillirte Chloral mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die Entwickelung von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd aufhört und die von schwefliger Säure beginnt. Beim Erkalten erstarrt die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht zu Krystallen von Chloralid. Diese werden mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und scheiden sich völlig farblos und rein aus. Ihre Eigenschaften sind die von Städeler beschriebenen, ihr Erstarrungspunkt 108°, ihr Siedepunkt 260°. Auch die Analyse stimmte mit Städeler's Zahlen gut überein, denn sie gab

C	18,64	
H	0,72	
Cl	65,84	66,15

Der Verf. ertheilt also unter den verschiedenen für das Chloralid vorgeschlagenen Formeln der Städeler's $C_{10}H_2Cl_6O_6$ den Vorzug, da sie auch ungezwungen die Entwickelung des Kohlenoxyds während der Darstellung erkläre $3.C_4HCl_3O_2$ und $\dot{H}_2 = C_{10}H_2Cl_6O_6, 3HCl$ und $2\dot{C}$.

Ueber die rationelle Formel des Chloralids enthält sich der Verf. jeder Andeutung.

XXX.

Ueber einige stickstoffhaltige Verbindungen.

Von

J. G. Gentele.

1. Bemerkungen über die knallsauren Salze.

Seit Liebig's und Gay-Lussac's Untersuchungen über die *knallsauren Verbindungen* hält man die Knallsäure ebenso zusammengesetzt, wie die Cyansäure. Man hatte nur Schwierigkeit zu erklären, warum ein Theil des Silberoxydes z. B. im Knallsilber wohl durch Basen- und Chloralkalimetalle gefällt werde, aber nicht der andere, welcher doch durch Salzsäure gefällt wird. Man nahm auch an, dass *gerade die Hälfte der Basis* durch Chloralkalimetalle gefällt werde, so dass z. B. durch Fällung von Knallsilber mit Chlorkalium eine Verbindung entstehe, worin gleichviel Atome Kali und Silberoxyd mit der Knallsäure verbunden seien.

Ich hatte andere Gründe zu bezweifeln, dass die theorethischen Ansichten über die Zusammensetzung dieser Säure, welche in Gmelin's Handbuch der Chemie angeführt sind, richtig seien; und obgleich die Analysen Liebig's und Gay-Lussac's über das Knallsilber richtig sind, so wie der der andern Salze, so hat sich doch der die ganze Theorie beherrschende Fehler eingeschlichen, dass man annahm, die Hälfte des Silbers werde durch Alkalien, die andere Hälfte durch Salzsäure gefällt. Liebig fand in 100 Th. Knallsilber 72,19 Silber; Descotills 71; ich 71,21. Aber Liebig giebt an, dass, was auch ganz richtig ist, Kali höchstens 31,45 Silberoxyd fälle. Ferner Chlorkalium fälle aus 100 Th. Knallsilber 53,38 Chlorsilber und aus der filtrirten Flüssigkeit fälle Salzsäure noch 53,73 Chlorsilber. Dies wären aber 107,11 Chlorsilber, welches einen Gehalt von über 80 p. C. Silber im Knallsilber entspricht. In der That wird aber durch Chlorkalium *nur* 38,5 p. C. Chlorsilber gefällt; da sich nun das durch Chlor-

kalium und durch Kali fällbare zu dem nicht fällbaren Silber verhält wie 2 : 3, also nur $^2/_5$ gefällt werden, so kann die theoretische Formel nicht richtig sein. Ich stelle es anheim, ob nicht folgende Formel vorzuziehen ist, von der ich zuvörderst zeige, dass sie mit allen Analysen und mit allen übrigen Verhältnissen übereinstimmt, während dies keineswegs mit 4C2N2H2O als Atomencomplex, in dem 2H durch 2M vertretbar wären, der Fall ist, und werde nachher darauf zurückkommen, welche Umstände für diese Formel sprechen. Diese Formel ist:

$$N_2Cy_3 3HO + 2(C_2O_3HO),$$

d. h. eine Sesquistickstoffcyansäure mit Oxalsäure. Das mit letzterer Säure verbundene Silber ist durch Alkalien und Chlormetalle fällbar, und überhaupt giebt es folgende Verbindungen,

$$N_2Cy_3 3MO + 2(C_2O_3MO),$$
$$N_2Cy_3 3MO + 2(C_2O_3M'O)$$

wo das eine Metall ein anderes ist.

$$N_2Cy_3 3MO + C_2O_3MO, C_2O_3HO$$
$$N_2Cy_3 3MO + 2(C_2O_3HO.)$$

Im Knallquecksilber fand Howard 64,72 Hg. Liebig fand 56,9 Hg.

Die Formel $N_2Cy_3, 3HgO + C_2O_3HgO, C_2O_3HO$ verlangt 64,67 Hg.

Die Formel $N_2Cy_3, 3HgO + 2(C_2O_3HO)$ verlangt 55,36 Hg.

Wir sind Liebig noch den Dank für folgende Bestimmungen schuldig. Nach ihm enthält Knallsilberkalium 14,92 Kali und Knallsilbernatrium 11,34 Natron, und es ist wohl kein Zufall, dass die Formel

$N_2Cy_3, 3AgO + 2(C_2O_3KO)$ erfordert 15,03 Kali und

$N_2Cy_3 3AgO 2(C_2O_3NaO) = 11{,}38$ Natron,

während die bisher angenommene Formel schlechterdings nicht zu seinen Resultaten passt. —

Die Aufstellung dieser Formel hat denselben Grund, wie die der alten. Es wird nämlich bekanntlich unter den Umständen, wo sich das Knallsilber bildet, sowohl Cyan, als auch Oxalsäure gebildet. — Howard fand unter den Zersetzungsprodukten des Knallsilbers Oxalsäure. Ich habe hierüber einige Versuche angestellt. *Das, was ich hier mit-*

zutheilen habe, wird nur eine Anleitung für einen andern Chemiker, der dazu die Zeit hat, abgeben, die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder aufzunehmen.

Nach meinen Versuchen giebt es Knallquecksilber, in welchen das Quecksilber als Oxydul und als Oxyd enthalten ist. Letzeres hat Howard und Liebig untersucht. Ich habe ein Präparat dargestellt, welches das erstere enthält. Es gab 81,5—82,13 p. C. Hg. Zinnchlorür fällt diese Menge direct aus dem damit geringe Zeit gekochten pulverigen Knallquecksilber. Die Formel

$$N_2Cy_23Hg_2O + 2C_2O_3Hg_2O$$

erfordert 82,1 p. C. Hg.

Wird dieses Knallquecksilber noch nass in Wasser oder in Alkohol zertheilt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so fällt Schwefelquecksilber, und die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit giebt viel oxalsauren Kalk. Als jedoch das Pulver nach dem Trocknen ebenso behandelt wurde, um die Oxalsäure quantitativ zu bestimmen, *so war es auf keine Art mehr möglich, Oxalsäure* abzuscheiden.

Salzsäure löst beinahe alles auf; es bleiben nur einige Procente ungelöst, dabei ward kein Gas, aber ein zu Thränen reizender Geruch entwickelt. Ammoniak fällt aus dem Ungelösten Quecksilberoxydul. Aus dem Gelösten aber Knallquecksilber ohne es zu schwärzen. In der Auflösung hat sich kein Ammoniak gebildet.

Wird der salpetersauren Lösung Salpetersäure zugefügt, so fällt Ammoniak nichts mehr.

Aber Kalk fällt nun eine kalk- und quecksilberhaltige Verbindung, welche leicht in Säuren, auch in Essigsäure löslich ist, und wiederholt mit Ammoniak gefällt wird.

Salpetersäure löst es kalt wenig. Nur bei gewisser Concentration erfolgt Aufbrausen. Wird die Auflösung in einer Retorte vorgenommen, so füllt sich die Retorte mit rothen Dämpfen. Das in mit Chlorcalcium versetztes Ammoniak geleitete Gas fällt aber keinen kohlensauren Kalk. Der Geruch ist der der salpetrigen Säure. Die Auflösung wird nicht durch Ammoniak getrübt. Verdampft dasselbe langsam mit der Flüssigkeit, so setzt sich eine Verbindung

ab, die Quecksilberoxyd enthält, nicht durch Ammoniak fällbar.

Blausäure oder Cyansäure sind nirgends nachzuweisen, vielmehr scheint das obige kalk- und quecksilberhaltige Salz die Zusammensetzung $N_2Cy_3 3HgCl + 2(C_2O_3HgCl)$ zu haben, und die Säure also, welche den chlorcyanhaltigen Geruch verursacht, daher =

$$N_2Cy_3 3HCl + 2(C_2O_3HCl),$$

welches wieder den Versuchen von Liebig entspricht, nach welchem die Säure 2,5 mal so viel Chlor enthalten soll, als das Chlorsilber, das beim Abscheiden derselben vom Knallquecksilber gewonnen worden ist. Wird nämlich

$$N_2Cy_3, 3AgO + 2(C_2O_3AgO)$$

durch $10\,HCl$ =

$$N_2Cy_3 3HCl + 2(C_2O_3HCl) + 5AgCl$$

zersetzt, so muss sie ihrem Gewichte nach enthalten 2,44 mal so viel Chlor, als Chlorsilber an Chlor enthält.

Ich mache noch darauf aufmerksam, dass oxalsaures Silberoxyd und Quecksilberoxyd durch Schlag verpuffen, und auf das, was Marchand in diesem Journal Bd. XIX, pag. 5 über den furchtbar explodirenden Cyanstickstoff angeführt hat.

2. Ueber das Mellon und einige hieher gehörige Verbindungen.

Dieses Zersetzungsprodukt vieler Cyanverbindungen war Gegenstand mehrerer Erörterungen und Ansichten. Liebig fand darin, wie wir wissen, keinen Wasserstoff, wohl aber andere Chemiker und dies zum Glücke für ihre theoretische Ansichten. Es braucht indessen keinen Wasserstoff zu enthalten, um ganz einfach sowohl seine Entstehung als auch seine Zersetzungen erklären zu können.

Ist dasselbe nämlich $C_6N_4 = NCy_3$, so hat man folgende Zersetzungen:

a. 1) Es treibt in der Wärme Jod, Brom, Cyanschwefelwasserstoff, aus KJ, KBr, $KS + CyS$, und verbindet sich 2) mit Kalium direct.

1) $NCy_3 + KJ = KCy, NCy_2 + J$ etc.
2) $NCy_3 + K = KCy, NCy_2$,

d. h. es entsteht Nitrobicyan-Cyankalium, oder Mellonmetall = MCy,NCy_2, worin MCy Basis, NCy_2 Säure.

Bei Zersetzung dieser Verbindungen durch Säuren, z. B. durch HCl, erhält man

$$KCy,NCy_2 + KCl = HCy,NCy_2, + KCl.$$

Das Hydromellon, entsprechend andern Cyanverbindungen, z. B. 2HCy, TeCy, in denen H durch M vertreten werden kann, und daher die Eigenschaften einer Säure haben. Bisher bedarf man also kein neues Radical für C_6N_4, ebensowenig wie für andere Cyanverbindungen.

b. Mit Kalilauge zersetzt es sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung in mellonsaures Kali (cyanamelursaures Kali.) Der Vorgang ist

$$2NCy_2 + 6KO = NCy_3,3CyOKO + NH_3.$$

Diese Säure ist folglich cyansaures Mellon $NCy_3,3CyO,HO$ und ihre Verbindungen mit Metalloxyden sind $NCy_3,3CyO,MO$, daher muss sie auch dreibasisch sein, und die Ursache dazu ist einzusehen.

Cloëz und Cannizaro (s. dies. Journal Bd. LII, 282.) entdeckten das Cyanamid, welches eine Basis ist. Es wird durch Erhitzen erst in Melamin, dann in Mellon zersetzt. Melamin ist $NCy_3,2NH_3$. Die Bildung folgende:

$$3CyAd = NCy_3,2NH_3.$$

Durch eine Erhitzung, die etwas grösser ist, als die, wobei es sich bildet, entwickelt es sein Ammoniak und es bleibt NCy_3, d. h. Mellon.

Wenn Melamin $NCy_3,2NH_3$ ist, kann es nur 1 Atom Säure aufnehmen, denn NCy_3 spielt auch die Rolle einer Säure gegen Basen. Diese ihre Verbindungen sind dann z. B. salzsaures Melamin = $NCy_3,NH_3 + NH_3HCl$.

Zersetzungsprodukte des Melamins.

1) Durch verdünnte Salpetersäure

$$NCy_3,2NH_3 + 2HO$$
$$= 2CyAd,CyO,HO + NH_3$$

= Ammelin + Ammoniak. Das Ammelin 2CyAd, CyOHO nimmt nun noch 1 Atom Säure auf, und die Verbindungen sind z. B.

$$CyAd,CyO,HO + CyAd,HCl \text{ oder}$$
$$CyAd,CyO,HO + CyAd,SO_3,HO.$$

2) Durch längeres Kochen mit Salpetersäure oder andern Säuren entsteht aus

$$2(NCy_3, 2NH_3) + 6HO$$
$$= 3(CyAd, CyO, HO + 3NH_3,$$

d. h. Ammelid und Ammoniak. Das Ammelid CyAd, CyOHO, d. h. cyansaures Cyanamid, ist nun keine eigentliche Basis mehr, aber ihr eines Atom HO kann durch MO ersetzt werden.

3) Den Uebergang aller Cyanide in Cyanursäure werde ich zum Gegenstand einiger besonderer Bemerkungen machen. Die Bildung dieser Säure steht im Zusammenhange mit der des Cyamelids, welches $CyAd, 2CO_2$ ist, und ebenfalls Cyanursäure liefern kann. Aber auch hier verhält es sich wie mit der Knallsäure insofern, dass ihre zwei- und dreibasische Natur behauptet worden ist, während sie nur einbasisch zu sein scheint, weshalb auch keine Analyse ihrer Verbindungen richtig trifft.

Diese Verhältnisse führen darauf hin, dass es eine Reihe *Cyanstickstoffe giebt, welches mich veranlasste, die knallsauren Verbindungen durchzusehen.* Sie entsprechen wahrscheinlich den Verbindungen $NO, NO_2, NO_3, NO_4, NO_5$ und N_2O_3, welches bisher nicht bemerkt worden ist. Dieselben aber angenommen, wird die Natur so vieler Verbindungen, wie wir gesehen, viel erklärlicher, und es bedarf noch lange nicht der vielen neuen Radicale, um sich ihr Verhalten bei Verbindungen und Zersetzungen erklären zu können. Dass aber auch die Formeln für die angeführten Verbindungen andern bekannten analog sind, zeigt sich aus folgender Zusammenstellung:

HAd, HCl salzsaures Ammoniak.
$CyAd, HCl$ salzsaures Cyanamid.
$CyAd, HOSO_3$ schwefelsaures Cyanamid.
$HAd, HOSO_3$ schwefelsaures Ammoniak.
$HAd, NCy_3 + H, Ad, HOSO_3$ schwefelsaures Melamin.
$CyAd, HO, CyO + CyAdHOSO_3$ schwefels. Ammelid u. s. w.

3. Ueber die Entstehung des Mellons.

Durch Erhitzung des schwefelblausauren Ammoniaks, wobei S, H, Ad, CSy, HS und wenig CS_2 entwickelt werden, erhielt

Völckel bekanntlich eine Reihe neuer Verbindungen. Es scheint mir, dass die folgenden Formeln, welche diesen Verbindungen entsprechen, den Vorgang viel besser bezeichnen, während sie zugleich angeben, warum dieselben sich alle als Wasserstoffsäuren verhalten, in denen 1 At. H, und zwar meist nur eines durch ein Metall vertreten wird.

1) 4(CyAd) CyS HS Alphensulfid.
2) 5(CyAd) CyS HS Phalensulfid.
3) 6(CyAd) CyS HS Phelensulfid.
4) 7(CyAd) CyS HS Argensulfid.

dann Polien, Mellon; indem alles CySHS zerstört wird, bleibt CyAd, welches dann $3CyAd = 2NH_3 + NCy_3$ in Mellon übergeht, was bei der eintretenden Temperaturveränderung statt hat.

Dasselbe trifft ein bei der Erhitzung der Ueberschwefelblausäure, wo Völckel erhielt:

1) CyAd, 6CyS HS Melensulfid.
2) CyAd, 2CyS HS Xanthensulfid.
3) CyAd, CyS HS Phajensulfid.
4) 2CyAd, CyS HS Leucansulfid.
5) $NCy_2CyS,HS + 2CyAd,CyS,HS$.

worauf ebenso Mellon entsteht. Man hat hier eine sich der obigen anschliessende Reihe Cyanamid-Schwefelcyanwasserstoffverbindungen, welche immer mehr des letzteren verlieren, und Cyanamid lassen, welches in Mellon übergeht, wenn alle Schwefelblausäure zersetzt ist.

4. Ueber die Zusammensetzung der Nitroprussidverbindungen.

Die Zusammensetzung der Nitroprussidsäure ist wahrscheinlich folgende:

$$NCy_2, 2(FeCyHO),$$

die der Nitroprussidmetalle aber

$$NCy_3, 2(FeCyMO.)$$

Das Nitroprussidnatron nämlich zerfällt durch Kochen mit Alkalien in Stickgas, Eisenoxyd, Cyaneisenalkalimetall und salpetrigsaures Alkali. Man hat aber aus

$$4KO, NCy_2, 2(FeCyNaO) =$$
$$KO, NO_3, 3KCy, 2(FeCy, NaO),$$

welches letztere 3KCy,2FeCy Blutlaugensalz giebt unter Abscheidung von Eisenoxyd, wovon der Sauerstoff theilweise von NO_3 genommen wird, daher sich Stickstoffgas entwickelt.

Wird die Formel so wie ich sie geschrieben habe, angenommen, so hat sie Aehnlichkeit mit der des Melamins.

NCy_3,2(HAd) Melamin,
NCy_3 2(FeCy,HO) Nitroprussidsäure.

Bei näherer Prüfung derselben wird man finden, dass sie sämmtliche Reactionen erklärt, ebenso die Bildungsweise.

Ich will hiermit nur einen Chemiker, der Zeit dazu hat, ersuchen, in die Eisenblausäure 2HCyFeCy salpetrige Säure zu leiten. Der Erfolg ist offenbar derselbe wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz, wo beide Verbindungen ebenfalls mit einander in Berührung kommen. Er ist wahrscheinlich:

$$2(2HCyFeCy_2 + xHO) + NO_3 = NCy_3\,2(FeCyHO) + HCy,$$

also die Ausbeute jedenfalls auch viel grösser, da keine secundären Zersetzungen stattfinden können. Die Bildung der Nitroprussidsäure mit Stickoxydgas aus erst gebildeter

$$3HCy,Fe_2Cy_3 + xHO + 4NO_2 = NC_3\,2(FeCyHO)\,3HO + NO_5 + 2N$$

nach Playfair, der auch die Bildung von NO_5 hierbei constatirte, ist kostspieliger; *aber jedenfalls würde die Bildung dieser Verbindung auf diese einfache von mir angegebene Weise die theoretische Zusammensetzung bestimmt an den Tag legen. Zum Versuche lässt sich sogar statt* $2HCyFeCy_2$ *ein Gemisch aus* $2KCyFeCy_2 + 2SO_3HO$ *anwenden.*

XXXI.

Ueber die Dampfdichte einiger unorganischer Substanzen.

Von

H. St.-Claire Deville und **L. Troost.**

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 20.) p. 821.)

Die Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas' Methode kann mit grosser Leichtigkeit ausgeführt werden, wenn die zu untersuchenden Körper so flüchtig sind, dass man ein Oelbad und Glasgefässe anwenden kann. Nicht so ist dies bei einer grossen Zahl von Mineralsubstanzen der Fall, deren Siedepunkt fast immer sehr hoch liegt, und welche sich desswegen nur selten im Oelbade und in Gefässen von Glas verflüchtigen lassen. Bei der Untersuchung über eine allgemein anwendbare Methode der Dampfbestimmung, selbst bei schwerflüchtigen Körpern, von welchen die Kenntniss der Dampfdichte so interessant wäre, mussten wir zunächst zwei Aufgaben lösen, eine in Betreff des Bades, durch welches die Wärme zugeführt wird, die andere in Betreff der Natur der Gefässe, in welchen der Körper verdampft werden soll.

Zahlreiche Versuche mit verschiedenen bei niederer Temperatur siedenden Flüssigkeiten zeigten uns, dass man durch Verdampfung derselben sehr leicht constante Temperaturen erzielen kann, wie in den Dampf gehaltene Lufthermometer bewiesen, wenn man die Vorsicht gebraucht, den Einfluss der Wärmequelle, sowie den der umgebenden Luft zu beseitigen. Die Einrichtung unseres Apparates beseitigt diese Fehlerquellen. Die Substanzen, welche uns zu derartigen Versuchen, bei denen man Glasgefässe anwendet, am geeignetsten schienen, sind der Dampf des Quecksilbers, das nach Regnault's Versuchen bei 350° siedet und der Dampf des Schwefels, dessen Kochpunkt nach Versuchen von Dumas bei 440° liegt. In

beiden Fällen*) bedient man sich desselben Apparats, der aus einer Quecksilberflasche besteht, welche nahe am Halse abgeschnitten ist, so dass sie einen unten geschlossenen Cylinder bildet. In seinem Innern befinden sich zwei durchlöcherte Scheidewände, zwischen welchen der Ballon etwa 6—8 Cm. vom Boden der Flasche entfernt festgehalten wird. Kleine cylindrische Bleche, welche parallel an den Wänden des Cylinders anliegen, bilden einen Dampfmantel, welcher den Einfluss der Wärme des Feuerungsmaterials, sowie den der umgebenden Luft beseitigt. Der obere Theil des Cylinders ist mit einem gusseisernen Deckel verschlossen, der zwei Oeffnungen hat, durch welche der ausgezogene Hals des Ballons und das Lufthermometer gesteckt werden können. Letzteres braucht nicht graduirt zu sein, weil es nur anzeigen soll, ob die Temperatur constant ist.**) Eine eiserne Röhre von 2 Cm. Durchmesser ist möglichst hoch oben in die Quecksilberflasche eingeschraubt, so dass zwischen ihrer Mündung und der Stelle, wo der Ballon sich in dem Halse verengt, wenigstens 8 Cm. Entfernung sind. Wenn man zum Versuche Schwefel anwendet, ist es gut, an dem Apparat eine weitere Röhre aus Eisen zu befestigen, in welcher sich der Schwefeldampf verdichten kann und der flüssige Schwefel so weit erkaltet, dass er ohne sich zu entzünden abfliesst. Die Operation mit dem Apparate ist leicht auszuführen. Gewöhnlich destilliren wir 1 Kilogrm. Schwefel und 1—2 Kilogrm. Quecksilber. Der Versuch ist beendigt, wenn aus der durch eine glühende Kohle heiss gehaltenen Spitze des Ballons kein Dampf mehr ausströmt. Wir geben hier einige Dampdichten, die wir nach dieser Methode bestimmt haben.

---

*) Der Schwefel greift das eiserne Gefäss nicht an, nur die Diaphragmen bedecken sich mit einer messingfarbenen Schicht, wie Magnetkies von der Zusammensetzung Fe_3S_4. Es werden hierdurch die Analysen Wertheim's bestätigt, der dem Magnetkies die Formel Fe_3S_4 giebt.

**) Bei unsern letzten Versuchen liessen wir das Thermometer weg, da wir uns überzeugt hatten, dass bei guter Ausführung des Versuchs die Temperatur constant bleibt

Reines *Chloraluminium*, das sich leicht verflüchtigen lässt und nur einen geringen aber voluminösen Rückstand liess, gab uns folgende Zahlen, entsprechend der Formel:

$$Al_2Cl_3 = 2 \text{ Volumen.}$$

In Quecksilberdampf bei 350°: 9,38 und 9,32; im Mittel 9,35.

In Schwefeldampf bei 440°:*) 9,34, 9,33, 9,37; im Mittel 9,34.

Die berechnete Dampfdichte ist 9,31.

Die Dampfdichte des *Eisenchlorids* entsprechend der Formel:

$$Fe_2Cl_3 = 2 \text{ Volumen,}$$

ergab sich in Schwefeldampf zu 11,42 und 11,37, im Mittel 11,39.

Die berechnete Dampfdichte ist = 11,25.

Das im Ballon zurückbleibende Eisenchlorid krystallisirt in grossen hexagonalen Tafeln, die im durchfallenden Lichte eine sehr satte granatrothe, im auffallenden eine cantharidengrüne Farbe zeigen. Das Chloraluminium scheint dieselbe Form zu besitzen und zeigt ausserdem Pyramidenflächen, welche auf das rhomboëdrische System deuten; es ist gleichfalls ein sehr schöner Körper, dessen Krystalle durchsichtig und vollkommen farblos sind.

Das *Quecksilberchlorür*, dessen Dampfdichte wir gleichfalls bestimmten, obwohl sie schon von Mitscherlich festgestellt wurde, gab uns die Zahl 8,21, statt der berechneten 8,15, entsprechend der Formel:

$$Hg_2Cl = 4 \text{ Volumen.}$$

Mitscherlich fand 8,35.

Wir theilen hier noch ein sehr merkwürdiges Beispiel mit, welches wir bei Beistimmung der Dampfdichte des Chlorzirkoniums erhielten, und welches zeigt, welche wichtige Folgerungen sich aus diesen Zahlen für die Analogie und folglich für die chemische Formel von Verbindungen

---

*) Es ist dies die von Dumas gefundene Zahl; unsere Versuche führten uns zu einer etwas grössern, die aber bei der Berechnung angewendet, das Resultat wenig ändern würde.

ergeben. Beim Erhitzen in Schwefeldampf fanden wir für die Dampdichte des Chlorzirkoniums

8,10 und 8,21; im Mittel 8,15.

Die gegenwärtig angenommene Formel des Chlorzirkoniums ist:

$$Zr\,Cl_3,$$

oder in Zahlen 174,5. Da die Dampfdichten (nach einem einfachen Factor, der fast immer $^1/_2$, 1 oder 2 ist) nach dem Gesetz von Gay-Lussac genau proportional den Aequivalenten sind, so müsste das Produkt des Aequivalents 174,5 in die Dichte des Wasserstoffs 0,0692, das = 12 ist, nach der gewöhnlichen Regel und der gefundenen Zahl dieser gleich oder doppelt oder halb so gross sein; sie ist aber $^2/_3$ so gross. Dieselbe Beobachtung machten wir bei Chlorsilicium, so dass man, um eine Condensation in ganzen Zahlen zu erhalten, gezwungen ist, die Formel des Chlorsiliciums

$$SiCl_2 = 4 \text{ Vol. } (Si = \tfrac{2}{3}22)$$

und die des Chlorzirkoniums

$$ZrCl_2 = 2 \text{ Vol. } (Zr = \tfrac{2}{3}68)$$

zu schreiben; woraus sich die Dampfdichte des Chlorzirkoniums zu 8,02 ergiebt, während wir sie = 8,15 gefunden haben. Diese Resultate bestätigen die Ansicht der Chemiker, welche mit Berzelius und Dumas das Silicium und das Zirkonium in dieselbe Gruppe von Elementen stellen.

Wir betrachten die Aufgabe der Bestimmung der Dampfdichte bei fester Temperatur, hervorgebracht durch kochendes Quecksilber und kochenden Schwefel, als auf die praktischste und leichteste Weise gelöst, besonders da unsere Methode den Vortheil gewährt, bei genügend hoher, über den Siedepunkt der Substanz liegender Temperatur zu operiren, wodurch die durch Cahours' Arbeiten bekannt gewordenen Anomalien beseitigt werden.

XXXII.

Ueber die verschiedenen Zustände des aus seinen Verbindungen ausgeschiedenen Schwefels.

Von

S. Cloëz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 10.) p. 485.)

Ich habe neuerdings einige Beobachtungen gemacht, nach welchen ich die Ansichten Berthelot's*) über die Beziehungen, welche zwischen den Zuständen des Schwefels in seinen Verbindungen und nach der Abscheidung aus denselben stattfinden, nicht theilen kann. Meine Arbeit enthält mehrere neue Thatsachen, stützt sich aber unter andern auch auf bekannte Sätze, deren Richtigkeit leicht nachgewiesen werden kann. Ich habe folgende Versuche gemacht.

1) *Schwefel aus Chlor- oder Bromschwefel abgeschieden.* Fordos und Gelis haben zuerst die Bildung von amorphem, unlöslichen Schwefel durch Zersetzung des Chlorschwefels bei Gegenwart von Wasser beobachtet. Wenn man Wasser in Ueberschuss anwendet und dasselbe in Verlauf von 5—6 Tagen mehrmals erneuert, so ist der ausgeschiedene Schwefel fast vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff; er enthält nur 0,12—0,20 löslichen, krystallisirbaren Schwefel. Man erhält aber ganz verschiedene Resultate, wenn die Zersetzung des Chlorürs sehr langsam vor sich geht; in diesem Falle kann der ausgeschiedene Schwefel bis 0,95 löslichen und krystallisirbaren enthalten. Man macht den Versuch in einer zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre oder in einer schlecht verschlossenen Flasche. Die Reaction ist erst nach sehr langer Zeit vollständig beendigt, je nach dem Feuchtigkeitszu-

*) S. dies. Journ. LXXII, p. 193.

stande der atmosphärischen Luft, deren Wassergehalt allein die Zersetzung des Chlorürs bedingt. Der Schwefel krystallisirt in dem Maasse, als er sich ausscheidet und man erhält ihn endlich in grossen octaëdrischen, durchsichtigen Krystallen, die öfters mit einer dünnen Schicht von amorphem, undurchsichtigen und unlöslichen Schwefel bedeckt sind.

Das Schwefelbromür verhält sich wie das Chlorür, es zersetzt sich viel langsamer, giebt aber dieselben Resultate.

Es ist also dargethan, dass die Schwefelchlorüre und das Schwefelbromür bei rascher Zersetzung unlöslichen Schwefel und bei langsamer löslichen Schwefel geben.

2) *Schwefel der unterschwefligsauren Salze.* Die chemische Constitution der unterschwefligen Säure kann auf zwei verschiedene Weisen betrachtet werden: entweder ist der Schwefel darin, wie in der schwefligen Säure und in der Schwefelsäure als verbrennliches Element enthalten, oder wenn man diese Säure als eine Verbindung von schwefliger Säure mit Schwefel, analog wie die Schwefelsäure als Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff betrachtet, so ist der Schwefel in zwei verschiedenen Zuständen darin enthalten: ein Theil ist im elektropositiven, ein anderer Theil im elektronegativen Zustande vorhanden. Nimmt man die eine oder andere Hypothese an, so wird immer nachzuweisen sein, ob zwischen dem elektrochemischen Zustand des verbundenen Schwefels und den verschiedenen Löslichkeitszuständen des freien Schwefels constante Beziehungen statthaben. Die zahlreichen in dieser Absicht gemachten Versuche führten bis jetzt zu keinem bestimmten Resultate. Der einzige Schluss, welchen man daraus folgern kann, stimmt mit der weiter oben erwähnten Thatsache überein, dass der unlösliche Schwefel im Allgemeinen durch eine rasche Ausscheidung, der lösliche aber hauptsächlich bei langsamen Zersetzungen entsteht.

Das gelbe Produkt, entstehend durch Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf krystallisirtes unterschwefligsaures Natron ist löslich in verdünnter Salzsäure. Die filtrirte Lösung ist klar, sie zeigt kaum ein schwaches Opalisiren; fast alle Alkalisalze trüben diese Lösung und fällen den Schwefel. Das schwefelsaure Kali und schwefel-

saure Ammoniak besitzen diese Eigenschaft im höchsten Grade.

Dieselbe Substanz enthält Wasser und schweflige Säure. Sie bleibt, nach achttägigem Aufbewahren in der Leere über Schwefelsäure, noch elastisch und giebt beim Erwärmen eine beträchtliche Menge Wasser; man kann sie daher nicht als reinen Schwefel betrachten.

Die wässrige Lösung des unterschwefligsauren Natrons wird durch die Säule zersetzt, es bildet sich Schwefel, der am positiven Pol adhärirt, wie bei der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffs. Die Zersetzung geht auf dieselbe Weise vor sich, nachdem man durch eine genügende Menge von Natron die Lösung stark alkalisch gemacht hat. Dieser Umstand, in Verbindung der Anhaftung des Schwefels auf der Platinelektrode zeigt, dass der Strom zuerst das Salz in Base und Säure zersetzt und dann secundär auf die letztere wirkt, wobei sich schweflige Säure bildet, welche am negativen Pol als schwefligsaures Salz bleibt, während der Schwefel an den positiven Pol geht.

3) *Schwefel aus Schwefelwasserstoff und aus den Sulfüren.* Die meisten oxydirenden Körper zersetzen bei geeigneter Anwendung die Hydrothionsäure und die Sulfüre, indem sie den Schwefel im löslichen oder im unlöslichen Zustande abscheiden, je nachdem man den Versuch ausführt. Dieselben Schwefelverbindungen sind auch durch die Säule zersetzbar; Der ausgeschiedene Schwefel ist nach Berthelot vollkommen löslich. Die Polysulfurete geben bei der Zersetzung durch Säuren gleichfalls krystallisirbaren löslichen Schwefel.

Man kann hierbei eine Beobachtung machen hinsichtlich des Einflusses, welchen gewisse chemische Agentien auf den Zustand des Schwefels ausüben. Die Hydrothionsäure, die Alkalisulfurete, die fixen kaustischen Alkalien oder ihre Carbonate, das Ammoniak, haben die Eigenschaft den amorphen unlöslichen Schwefel in löslichen krystallisirbaren umzuwandeln, es ist dies eine häufige Veranlassung zu Störungen, vor denen man sich hüten muss.

Das ist offenbar die Ursache, welche den aus Schwefelwasserstoff durch die Säule abgeschiedenen Schwefel

—

löslich macht; man kann in diesem Falle keine Beziehung zwischen dem Zustand des Schwefels nach seiner Ausscheidung und der Rolle finden, welche er nach unserer Annahme in der Verbindung spielt. Dieselbe Beobachtung ist anwendbar auf den Schwefel, welcher durch Säuren aus den Polysulfureten abgeschieden ist.

Ohne diese Umstände geben die Hydrothionsäure, die Sulfüre und die Verbindungen, in welchen man annimmt, dass der Schwefel als elektronegatives Element oder Verbrennungsunterhalter vorhanden ist, unlöslichen elektropositiven Schwefel. Die Unlöslichkeit dieses Schwefels rührt nicht von dem zu seiner Abscheidung angewendeten oxydirenden Mittel her. Es scheint mir rationeller anzunehmen, dass der weiche unlösliche Zustand der Normalzustand des Schwefels in dem Augenblicke ist, in welchem er aus einer Verbindung ausgeschieden wird; er repräsentirt, wenn man so sagen kann, den Entstehungszustand; nur ist dieser Zustand nicht lange andauernd, er wird durch eine grosse Anzahl physikalischer und chemischer Umstände modificirt, hauptsächlich wenn die Zersetzung langsam vor sich geht, oder wenn das abgeschiedene Produkt sich im Augenblicke seiner Bildung in Berührung mit Reagentien findet, welche fähig sind, seinen Zustand zu verändern.

4) *Schwefel aus der Sulfoxyarsensäure.* Diese Säure von Bouquet und mir (s. d. Journ. Bd. XXXV, p. 1.) in Verbindung mit Kali erhalten, kann als eine Arsensäure betrachtet werden, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Schwefel ersetzt sind. Sie ist hinsichtlich ihrer Constitution analog dem Chlorschwefelphosphor Sérulla's oder dem von Würtz entdeckten Oxychlorür.

Die Zusammensetzung des sulfoxyarsensauren Kalis ist durch die Formel ausgedrückt:

$$AsO_3S_2, KO, 2HO.$$

Durch Behandlung des gepulverten Salzes mit überschüssiger concentrirter Salzsäure wird es augenblicklich zersetzt unter Bildung von weichem Schwefel, der leicht durch Waschen von den ihn begleitenden fremden und löslichen Substanzen gereinigt werden kann. Der isolirte Schwefel ist fast vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff; er

enthält weniger als 0,06 löslichen krystallisirbaren Schwefel. Die Reaction geht ohne Erhöhung der Temperatur vor sich und sie findet ohne die oxydirenden Umstände statt, welche unlöslichen Schwefel mit Schwefelwasserstoff in den Sulfüren geben.

Die wässrige Lösung des Salzes wird leicht durch die Säule zersetzt; der am positiven Pol abgeschiedene Schwefel ist wesentlich verschieden von dem an demselben Pol erhaltenen Produkte der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffs; er ist weich, elastisch und völlig unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Die Unlöslichkeit des aus dem sulfoxyarsensauren Kali ausgeschiedenen Schwefels bestätigt meine Ansicht über den Zustand dieses einfachen Körpers im Augenblicke seiner Abscheidung; sie zeigt, dass dieser Zustand unabhängig ist von der elektrochemischen Rolle, welche man den Schwefel in seinen Verbindungen spielen lässt.

XXXIII.

Ueber die Aequivalente des Baryums, Strontiums und des Bleis.

Von

C. Marignac.

(Im Ausz. a. d. *Arch. des Sciences de la Biblioth. univers. Febr. 1858.*)

Baryum. Es wurde zu den Versuchen Chlorbaryum verwendet, das nach folgenden drei Methoden gereinigt war.

1) Chlorbaryum wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser und Ausfällen mittelst Alkohol dargestellt.

2) Dasselbe Salz wieder in Wasser gelöst, und von Neuem durch Alkohol ausgefällt.

3) Ein Theil des noch in kaltem Wasser gelösten Salzes wurde durch einen Strom von reinem Chlorwasser-

stoffgas ausgefällt, weil durch das oftmalige Trocknen, Lösen und Krystallisiren des Chlorbaryums leicht eine theilweise Zersetzung hätte eintreten können, und etwa vorhandene Spuren von kohlensaurem Baryt, der in einer concentrirten Chlorbaryumlösung löslich ist, auf diese Weise entfernt würden.

Das durch Chlorwasserstoff ausgefällte feine Pulver von Chlorbaryum, wurde nach dem Abtropfen, gepresst und bei gewöhnlicher Temperatur vollständig ausgetrocknet; darauf zerrieben und an der Luft so lange stehen gelassen, bis sein Gewicht constant blieb. Von diesem Pulver war es dann leicht drei Portionen A, B, C, so abzuwägen, dass man in allen 3 eine vollkommene Gleichheit des Materials annehmen konnte. Die einzelnen Portionen, von denen die beiden ersten jede 5 Gr., die dritte 10 Gr. wog, wurden auf folgende Weise behandelt:

A. In einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel wurden 4,419 Grm. Silber in reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und dann die 5 Grm. Chlorbaryum zugefügt. Die Flasche stark geschüttelt und während 1 oder 2 Stunden an einen warmen Ort gestellt, um sicher zu sein, dass alles Chlorbaryum gelöst war, und darauf mit einer titrirten Silberlösung das Chlor vollends ausgefällt.

B. Diese Portion wurde allmählich und längere Zeit in einem Platintiegel zum Rothglühen erhitzt und über Schwefelsäure in dem mit einem gutschliessenden Deckel versehenen Tiegel erkalten gelassen, darauf schnell gewogen. Das Chlor wurde dann ganz wie bei Portion A durch Silber gefällt.

C. Diese Portion (10 Grm.) wurde in einem etwas geräumigen Platintiegel abgewogen, dann zum Rothglühen gebracht und der Wasserverlust bestimmt. Letzteres wäre nicht nöthig gewesen, der Verf. wollte sich aber auf diese Weise durch Vergleichung des Resultats mit dem des vorigen Versuchs von der Indentität zweier verschiedener Portionen desselben Salzes überzeugen. Darauf wurde durch Zusatz von Wasser und bei gelinder Wärme das Salz vollständig im Tiegel gelöst und aus einer graduirten

Bürette ein bestimmtes Volumen einer mit Wasser verdünnten reinen Schwefelsäure zugesetzt, so dass diese in sehr geringem Ueberschuss (höchstens 1 Decigrm.) vorhanden war. Die Mischung wurde dann vorsichtig auf einem Sandbade eingedampft.

Die hierzu verwendete Schwefelsäure hatte der Verf. früher schon gereinigt und destillirt und in Glasgefässen aufbewahrt, er destillirte desshalb die zu diesem Versuch verwendete Menge nochmals aus einer Platinretorte.

Um sich übrigens davon zu überzeugen, ob durch die angewendete Säure nicht fremde Substanzen zugeführt wurden und ob das Chlorbaryum vollkommen rein war, wurde der Versuch immer auf folgende Weise ausgeführt:

Nachdem die Mischung in dem Tiegel längere Zeit gestanden hatte und sicher vollkommene Zersetzung eingetreten war, liess man den schwefelsauren Baryt so gut als möglich absetzen; die vollkommen klare überstehende Flüssigkeit wurde dann mit Hülfe einer sehr fein ausgezogenen Pipette fast vollständig abgehoben und in eine gewogene Platinschale gebracht. Auf den Niederschlag wurde nochmals neues Wasser gegeben, auf dieselbe Weise decantirt und das Wasser zu dem in der Platinschale vorhandenen gefügt. Dieses sowohl als das im Tiegel gebliebene wurde dann im Sandbade verdampft und beide Gefässe zum Rothglühen erhitzt, wobei die geringste Menge der durch die Schwefelsäure hereingebrachten fremden Körper gefunden werden musste.

In den drei Versuchen hinterliessen die verdampften Flüssigkeiten in der Schale einen graulichen Anflug, der jedesmal fast genau ein Milligrm. wog. Obwohl dieser Rückstand ohne Zweifel grösstentheils aus schwefelsaurem Baryt bestand, der in sauern Flüssigkeiten etwas löslich ist, wurde sein Gewicht doch nicht zu dem des Schwefels gerechnet, weil der hierdurch verursachte Verlust compensirt wird durch eine Spur festen Rückstandes, welchen die Schwefelsäure giebt.

Es ist sehr zweckmässig, bei Bestimmung des schwefelsauren Baryts denselben nach dem Wägen mit reiner concentrirter Salpetersäure zu befeuchten, diese einige

Zeit in der Wärme einwirken zu lassen und nach schwachem Glühen nochmals zu wägen. In dem einen der Versuche wurde die Entwicklung rother Dämpfe und ein geringer Gewichtsverlust nach dem zweiten Glühen beobachtet, was auf eine Reduction des Sulphats schliessen liess.

Die Zahlen, zu welchen die Versuche führten, sind folgende:

A. Krystallisirtes Chlorbaryum : 5 Grm.

	I.	II.	III.
Silber	4,4205	4,4195	4,4210

B. Krystallisirtes Chlorbaryum : 5 Grm.

Wasser	0,7395	0,7398	0,7400
Wasserfreies Chlorür	4,2605	4,2602	4,2600
Silber	4,4195	4,4200	4,4215

Die Vergleichung dieser zwei Versuchsreihen zeigt, dass bei der zum Trocknen des Chlorbaryums angewendeten Temperatur keine wahrnehmbare Spur Chlor entweicht.

C. Krystallisirtes Chlorbaryum : 10 Grm.

Wasser	1,480	1,481	1,480
Wasserfr. Chlorbaryum	8,520	8,519	8,520
Schwefelsaurer Baryt	9,543	9,544	9,542

Wenn man das Gewicht des im Versuch A angewendeten Silbers verdoppelt und es mit dem im Versuch C erhaltenen Gewicht des schwefelsauren Baryts vergleicht, so erhält man für die Aeq. des

	I.	II.	III.
Schwefels. Baryts	116,57	116,61	116,55
Baryums	68,57	68,61	68,55

oder im Mittel 68,58 *für das Aequivalent des Baryums.*

Man gelangt zu demselben Resultate, wenn man unter der Annahme, dass Chlorbaryum bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, vollkommen wasserfrei wird und dabei keine Veränderung erleidet (was durch Versuche bewiesen ist), das Aeq. dieses Chlorürs aus den Versuchen B allein berechnet. Sie geben als Aeq. des Baryums: 68,61; 68,59; 68,55. Der

Verf. gelangt also fast genau zu der früher erhaltenen Zahl (68,57.)

Das Aeq. des Baryums ist also ebenso wenig, als das des Chlors ein Multiplum nach ganzer Zahl vom Aeq. des Wasserstoffs. Man braucht aber das Resultat des Versuchs nur wenig zu modificiren, um ein genaues Multiplum der Hälfte dieses Aequivalents zu erhalten, nämlich 68,5.

Bei allen Versuchen wurde die Zahl etwas höher gefunden, obwohl man glauben sollte, es sei unmöglich bei Versuchen, bei welchen nur die zwei aufeinander reagirenden Körper zu wägen sind, dass der Fehler grösser als $\frac{1}{1000}$ ausfalle. Man kann sich aber erstens nicht genügend von der vollkommenen Reinheit der Substanzen überzeugen, und dann wirken auf das Resultat immer die Fehlerquellen, mit welchen jede Fällung behaftet ist.

Schon bei seinen Untersuchungen über das Aequivalent des Didyms (s. d. Journ. LIX, p. 380.) hat der Verf. darauf aufmerksam gemacht, dass der aus einer Lösung gefällte schwefelsaure Baryt nicht unbeträchtliche Mengen des löslichen Sulfats selbst nach dem Auswaschen noch zurückhält, auch wenn die Flüssigkeit überschüssiges Chlorbaryum enthält.

Der Verf. hat diese Beobachtung auch bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wieder gemacht.

Das gefällte Chlorsilber enthielt stets Spuren von Chlorbaryum. Zu 4,258 wasserfreiem Chlorbaryum wurde 4,417 Silber gesetzt. Durch nachherigen Zusatz einer titrirten Silberlösung ergab sich, dass noch 2 Milligrm. Silber zur vollständigen Ausfällung nöthig waren. Ein drittes Milligrm. wurde nach 24 Stunden zugesetzt und trübte die Flüssigkeit nicht mehr. Das Chlorsilber wurde, nachdem es in einer zur Spitze ausgezogenen weiten Glasröhre gesammelt worden war, wiederholt gewaschen und wieder getrocknet. Die filtrirte Flüssigkeit trübte sich bei Zusatz von Salzsäure, als aber das Chlorsilber eine Zeit lang mit destillirtem Wasser gewaschen worden war, kam ein Zeitpunkt, wo das Waschwasser im Gegentheil sich durch Zusatz von Silbersalz trübte, folglich enthält das gefällte

Chlorsilber etwas Chlorbaryum, mitten in einer Flüssigkeit, welche Silber im Ueberschuss enthält.

Strontium. Das Aeq. dieses Metalls wurde auf dieselbe Weise wie das des Baryums bestimmt, und zur Reindarstellung des Chlorstrontiums folgender Weg eingeschlagen.

Käufliches, reines Chlorstrontium wurde bis zur Rothgluth erhitzt und in Wasser gelöst, wobei es fast keine Spur unlöslichen Rückstandes liess. Diese Auflösung liess man längere Zeit mit einer geringen Menge reiner titrirter Schwefelsäure kochen. Der gesammelte und geglühte Rückstand entsprach fast genau der berechneten Menge des schwefelsauren Strontians; er enthielt daher keinen oder nur sehr wenig schwefelsauren Baryt. In jedem Falle aber kann man in Berücksichtigung der verschiedenen Löslichkeit der Sulfate beider Basen überzeugt sein, dass kein schwefelsaurer Baryt mit in Auflösung vorhanden ist.

Zur Abscheidung des Kalkes fällte der Verf. das Chlorstrontium aus seiner wässrigen Lösung durch einen Strom von Chlorwasserstoffgas. Der krystallisirte und auf dem Filter mit reiner Salzsäure ausgewaschene Niederschlag wurde an der Luft getrocknet. Das Chlorcalcium ist sehr leicht löslich in concentrirter Salzsäure, während sich das Chlorstrontium nur wenig darin auflöst.

Uebrigens ist es leicht bei diesen Versuchen die Reinheit des angewendeten Salzes durch die Löslichkeit des schwefelsauren Strontians zu beweisen. Wenn man die klare Flüssigkeit, durch Decantation vom schwefelsauren Strontian im Versuch C trennt und zur Trockne verdampft, so bleibt immer ein ziemlich beträchtlicher Rückstand. Bei 50 C. C. der decantirten Flüssigkeit 0,070 Grm. Dieses beträchtliche Gewicht, das einer Löslichkeit von $\frac{1}{700}$ ungefähr entsprechen würde, konnte auf die Gegenwart von Sulfaten schliessen lassen, die noch löslicher als schwefelsaurer Strontian sind. Es ist aber leicht, sich davon zu überzeugen, dass dieser Ueberschuss entweder abhängt von dem langsamen Ausfällen des schwefelsauren Strontians oder von einem grossen Ueberschuss an Salzsäure. Denn bei neuen Löslichkeitsbestimmungen dieses Rückstandes, nachdem er geglüht worden war, erhielt der Verf.

immer Zahlen, welche zwischen $\frac{1}{5000}$ und $\frac{1}{5500}$ lagen, wonach es unmöglich ist, dass neben Strontian noch andere Basen vorhanden waren.

Obwohl das Chlorstrontium Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, zeigte sich doch, dass die Veränderungen im Gewichte, welche es während drei aufeinanderfolgender Wägungen erleidet, ganz unmerklich sind. Vielleicht ist dies nicht zu jeder Jahreszeit der Fall, die nachfolgenden Versuche wurden aber in dem sehr trocknen und kalten Monat Januar gemacht, und es blieb das Chlorür vollkommen trocken.

Es wurden folgende vier Versuchsreihen gemacht:

1) Mit Chlorür, das auf die beschriebene Weise gereinigt und nach dem Ausfällen durch Chlorwasserstoff an der Luft getrocknet worden war. Der Verf. giebt aber die Resultate des Versuchs nicht an, weil das Salz eine schwach saure Reaction beibehalten hatte und nicht vollkommen rein war. Der daraus erhaltene schwefelsaure Strontian zeigte eine Löslichkeit von $\frac{1}{4500}$.

2) Mit Chlorür von 1, welches nach dem Wiederauflösen in Wasser durch starken Alkohol gefällt und auf einem Trichter mit Alkohol ausgewaschen worden war.

3) Mit Chlorür von derselben Masse, nach dem Wiederauflösen in Wasser, Behandeln mit Kohlensäure und Erhitzen der Lösung zum Sieden, wodurch kein Niederschlag entstand, Abkühlen und nochmaliges Fällen der Lösung durch Alkohol.

4) Mit einem aufs Neue aus Wasser krystallisirten Chlorür.

Auch bei diesen Versuchen zeigten sich die bei Chlorbaryum erwähnten störenden Einflüsse. Das Chlorsilber enthielt stets eine Spur Chlorstrontium, selbst wenn es bei Gegenwart von überschüssigem, salpetersauren Silberoxyd gefällt worden war. Dieses Chlorür konnte also nicht durch Waschen mit Wasser ausgezogen werden, seine Menge entspricht aber höchstens einem Milligrm. Silber. Das gefundene Gewicht des Chlorsilbers war immer um 2 — 3 Milligrm. kleiner als das berechnete, der Unterschied war so constant, dass die gefundenen Zahlen für Chlorsilber

hier gar nicht aufgeführt werden sollen. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

A. 5 Grm. krystallisirtes Chlorstrontium:

Silber	4,0515	4,0495	4,0505

B. 5 Grm. krystallisirtes Chlorür:

Wasser	2,0278	2,0284	2,0283
Wasserfr. Chlorstrontium	2,9722	2,9716	2,9717
Silber	4,0490	4,0500	4,0490

C. 10 Grm. krystallisirtes Chlorür:

Wasserfr. Chlorstrontium	5,942	5,941	5,942
Schwefelsaurer Strontian	6,887	6,8855	6,884

Die Vergleichung der Versuche A und B zeigt, dass das Chlorstrontium beim Rothglühen keinen merkbaren Verlust an Chlor erleidet, die gefundene Differenz liegt in der Gränze der Versuchsfehler. Man kann daher das Aequivalent des Strontiums aus dem Mittel der Versuche B allein berechnen. Indem man die Gewichte des Chlorürs und des Silbers vergleicht, erhält man die Zahlen; 43,77; 43,74; 43,76.

Wenn man andererseits in den Versuchen A und C die Gewichte des Silbers und des schwefelsauren Strontians vergleicht, wobei man unabhängig von einer etwaigen Veränderung des Chlorürs in der Wärme ist, so erhält man die Zahlen: 43,79; 43,82; 43,77.

Das Mittel der ersten Zahlen ist: 43,76; das der zweiten 43,79.

Man kann desshalb die Zahl 43,77 *für das Aequivalent des Strontiums* annehmen, welche genau das Mittel ist zwischen den von Berzelius und von Pelouze gefundenen Zahlen.

Das Resultat ist wichtig, weil man nicht annehmen kann, dass bei den beschriebenen Versuchen Fehler stattgefunden haben, welche die Abweichung von 43,5 oder 44 erklärten.

Blei. Die Methode, die Chlorverbindung durch Schwefelsäure zu zersetzen, wie sie bei Baryum und Strontium angewendet wurde, zeigte sich bei dem Chlorblei nicht

anwendbar, weil dasselbe durch Schwefelsäure nicht vollkommen zersetzt wird. Wenn man dasselbe aber zuvor in Wasser löst und diese Lösung mit Schwefelsäure verdampft, verliert der Versuch wegen der grossen Menge der Flüssigkeit und der hierzu nöthigen grossen Gefässe an Genauigkeit und Einfachheit.

Dagegen konnte das Chlorblei durch Pulvern und Erhitzen bis auf ohngefähr 200° leicht wasserfrei und völlig unzersetzt erhalten werden. Da es im wasserfreien Zustande nicht hygroskopisch ist, so kann man es mit Silber zersetzen und aus der verbrauchten Silbermenge sein Aequivalent berechnen. Diese Methode wird noch dadurch erleichtert, dass das Chlorblei durch zwei- oder dreimaliges Krystallisiren aus kochendem Wasser leicht in reinem Zustande erhalten werden kann.

Die Fällung des Silbers durch Chlorblei erfordert einige specielle Vorsichtsmaassregeln. Nach dem Auflösen des Silbers, 3,880 Grm. auf 5 Grm. Chlorblei, kann man dieser Lösung das pulverisirte Chlorblei oder seine Lösung in kochendem Wasser zuführen.

Wendet man das Chlorblei in Pulverform an, so reagirt es in Folge seiner geringen Löslichkeit nur sehr langsam auf das Silber und es ist desshalb nöthig, während einiger Stunden in der Wärme oder 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen, bevor man die titrirte Silberlösung zur vollständigen Ausfällung zufügt. Es ist hierbei kaum zu vermeiden, dass sich in der langen Zeit der schädliche Einfluss des Lichtes bemerkbar macht, welcher bei jeder Chlorsilberbestimmung aus bekannten Gründen vermieden werden muss.

Wenn man das Silber mit einer kochenden Auflösung von Chlorblei fällt, so ist es nöthig, die Flüssigkeit vor dem Zusatz der titrirten Silberlösung vollkommen erkalten zu lassen, um genau das Ende der Ausfällung durch neu entstehende Trübung bestimmen zu können.

Zur Entscheidung, ob diese Schwierigkeit etwa abhängt von einer Löslichkeit des Chlorsilbers in einer warmen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wurde folgender Versuch gemacht:

Es wurden 5 Grm. salpetersaures Bleioxyd in Wasser gelöst, Salpetersäure und einige Tropen Salzsäure und dann 1 Milligrm. Silber zugesetzt, wodurch ein ganz deutlicher Niederschlag entstand, der aber beim Erwärmen der Flüssigkeit vollständig verschwand. Als man die Flüssigkeit zum Kochen brachte, konnten noch 8—9 Milligrm. Silber zugesetzt werden, bevor ein Niederschlag entstand; er erschien aber stets, wenn die Flüssigkeit erkaltete.

Auch bei den in diesen Versuchen gesammelten, gewaschenen und gewogenen Chlorsilberniederschlägen wurden die bei Strontium erwähnten Thatsachen beobachtet. Das Chlorsilber schien keine grössere Menge Chlorblei zu enthalten, als die Niederschläge bei Chlorbaryum und Chlorstrontium enthielten. Das Gewicht des Chlorsilbers betrug gleichfalls 2—3 Milligrm. weniger, als das aus dem gefällten Silber berechnete.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Bei 200° getrocknetes				
Chlorblei	4,9975	4,9980	5	5
Silber	3,8810	3,8835	3,8835	3,8860
Aequivalent d. Bleis	103,57	103,49	103,55	103,46

Das Mittel dieser Versuche ist 103,52 und bestätigt folglich die von Berzelius gefundene Zahl.

XXXIV.

Ueber die Wirkung eines Gemenges aus einem oxydirenden und einem reducirenden Körper auf die Metalle und ihre Oxyde.

Von

H. Debray.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 24.) p. 1018.)

Berthollet hat zur Erklärung gewisser anscheinend widersprechender chemischer Erscheinungen den Begriff der Massenwirkung eingeführt. Er erklärt hierdurch, wie

das Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt werden kann unter Bildung von Wasser, während das metallische Eisen unter denselben Umständen und derselben Temperatur sich in Magneteisen unter Bildung von Wasserstoff umwandelt. Ich habe versucht dieses Princip in einigen Fällen, wo man es bei der Erklärung zu Hilfe nehmen muss, zu bewahrheiten, indem ich gleichzeitig ein Gemisch zweier Körper nach bestimmten Proportionen wirken liess, welche einzeln die entgegengesetzten Wirkungen äussern mussten. Derartige Mischungen giebt es zwar viele, es sind aber vorzüglich zwei, die Mischung der Kohlensäure und des Kohlenoxyds und die Mischung von Wasserdampf und Wasserstoff, welche eine specielle Untersuchung verdienen, weil sie in vielen Fällen natürlich auftreten und ihre Reactionen ausüben. Es ist andererseits wichtig, genau die Fälle, wo wirkliche Massenwirkung eintritt, von denjenigen zu unterscheiden, in welchen, wie neuerlich H. Deville zeigte, eine einfache Trennung der Elemente in Folge der erhöhten Temperatur stattfindet.

Gemische von Kohlensäure und Kohlenoxyd sind leicht zu erzeugen, solche von Wasserdampf und Wasserstoff, nach bekannten Volumen, habe ich mir auf folgende Weise dargestellt. Ich liess Wasserstoff durch Wasser streichen, das in einem Liebig'schen Apparat während der ganzen Dauer des Versuchs im Wasserbade auf einer constanten Temperatur erhalten wurde. Das mit Feuchtigkeit bei der Tension, welche der Temperatur des Bades entspricht, gesättigte Gas leitete ich über die in einer Röhre befindliche zu untersuchende Substanz. Man vermeidet eine Verdichtung des Wasserdampfes, indem man die Theile des Apparates erhitzt, durch welche das Gemisch streicht und lässt dieses endlich durch eine offene Röhre entweichen.

Bei einer Temperatur von 82^0 des Wasserbades ist z. B. die Tension des Wasserdampfes nach Regnault 384,435 Mm., d. h. ungefähr eine halbe Atmosphäre; die Tension des Wasserstoffs ist desshalb ebenfalls eine halbe Atmosphäre, so dass die Zusammensetzung des Gemisches durch die Formel ausgedrückt werden kann:

$$H + HO.$$

Es würde dasselbe die Formel

$$2H + HO$$

haben, wenn die Temperatur 72° wäre.

Wenn man z. B. über rothglühendes Eisenoxyd die Gemenge

$$H + HO, 2H + HO, 3H + HO$$

streichen lässt, erhält man immer schwarzes Eisenoxydul, was an seinen Eigenschaften leicht zu erkennen ist. Der Magnet ist ohne Wirkung auf dasselbe; es ist leicht verbrennbar und giebt Magneteisen, welches dem Magnet folgt. Es löst sich ohne Gasentwicklung in Salzsäure, während es mit verdünnter Salpetersäure salpetrige Dämpfe entwickelt.

Die Mischung

$$4H + HO$$

wandelt das Eisenoxyd in metallisches Eisen um und wenn man über dieses Eisen die Mischungen

$$3H + HO, 2H + HO, H + HO$$

streichen lässt, bleibt das Gemisch unangegriffen. Es findet demnach ein vollkommenes Gleichgewicht zwischen der entgegengesetzten Wirkung des Wassers und des Wasserstoffs statt, wenn diese in verschiedenen Mengen auf Eisen oder Eisenoxydul einwirken.

Die Mischung

$$CO_2 + CO$$

giebt gleichfalls Eisenoxydul, wenn man sie auf Eisenoxyd einwirken lässt. Sie greift das metallische Eisen nicht an, reducirt dagegen die Oxyde des Nickels, Kobalts und des Zinks zu Metall.

Es war nicht ohne Interesse, die Wirkung des Gemisches von Wasserstoff und Wasser auf die Säuren des Molybdäns und des Wolframs zu untersuchen. Beide Metalle zersetzen das Wasser selbst nicht bei der höchsten Temperatur, dagegen zersetzen das glühende Wolfram- und Molybdänoxyd das Wasser und verwandeln sich dabei in Molybdänsäure und Wolframsäure.

So kann man durch Einwirkung dieser Gemische auf Molybdänsäure und Wolframsäure leicht die intermediären

Oxyde erzeugen. Ich habe mich auch davon überzeugt, dass die Mischungen:

$$CO_2 + CO, CO_2 + 2CO$$

die Wolframsäure in Oxyd, WoO_2, von schön rother Farbe umwandeln.

Ich begnüge mich in dieser Notiz einige Thatsachen anzugeben, ohne daraus theoretische Schlüsse zu ziehen, nur möchte ich anführen, dass man durch Anwendung dieser Mischungen in geeigneten Mengen nach Willkür verschiedene Oxyde darstellen kann, vorausgesetzt, dass bei der Temperatur, bei welcher man das Gemisch einwirken lässt, das gesuchte Oxyd beständig ist.

XXXV.

Verbindungen des Mannits mit Kalk, Baryt und Strontian.

Von

Joseph Ubaldini.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 24.) p. 1016.)

Wenn man eine concentrirte Mannitlösung mit einer alkalischen Erde einige Minuten schüttelt, so enthält bekanntlich die abfiltrirte Flüssigkeit mehr oder weniger von der Erde.

Ich habe auf diese Weise folgende Verbindungen dargestellt.

1) *Verbindung des Mannits mit Kalk.* Wenn man in einer gut verschlossenen Flasche ein Gemisch von 200 Grm. Mannit, 66 Grm. gelöschten Kalk und 660 Grm. Wasser während zwei Tage von Zeit zu Zeit umschüttelt, erhält man eine Lösung, in welcher fast äquivalente Mengen von Mannit und Kalk enthalten sind. Ich will diese Lösung

als *Normallösung* bezeichnen. Fügt man ihr das 3—4fache Volumen 36 proc. Alkohol zu, so fällt augenblicklich eine Verbindung von Mannit und Kalk in Form weisser Flocken nieder, welche an dem Boden des Gefässes fest anhaften. Man decantirt, löst den Niederschlag in seinem gleichen Volumen Wasser, fällt auf's Neue durch Alkohol und wiederholt dieses Verfahren noch ein drittes Mal. Den auf einem Filter gesammelten Niederschlag wäscht man dann mit schwachem Alkohol, er muss stets vor dem Einfluss der Kohlensäure geschützt werden.

Die auf solche Weise erhaltene reine und vollkommen bestimmte Verbindung des Mannits mit Kalk gab bei der Analyse die Formel:

$$C_6H_7O_6, CaO.$$

Die klare Lösung dieses Körpers wird in der Wärme fest, wie dies beim Kalksaccharat stattfindet. Die Coagulation beginnt bei 85° und ist bei 90° vollständig; man kann alsdann das Gefäss umwenden, ohne dass etwas ausfliesst. Je mehr die Temperatur sinkt, desto flüssiger wird die Masse, sie erhält bei 50° ihre ursprüngliche Klarheit wieder. Mit etwas Wasser verdünnte Lösungen zeigen die Erscheinung nicht.

Ausser dieser Verbindung erhielt ich durch freiwilliges Verdampfen einer auf dieselbe Weise wie die erste bereiteten Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure eine zweite Verbindung. Nach mehreren Tagen schieden sich schöne Krystalle von Mannit aus, welche 5,3 p. C. Kalk enthielten. Aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit schied sich, nachdem sie einige Wochen sich selbst überlassen war, am Boden der Schale eine weisse Masse von krystallinischem Ansehen ab, und die Mutterlauge war sehr reich an Kalk. Nach der Analyse erwies sich die so gebildete Substanz als ein Kalkbimannitat:

$$CaO, 2C_6H_7O_6.$$

Wenn man endlich die Nomallösung auf 100° erwärmt, so entsteht ein Niederschlag, der ungefähr die Hälfte seines Gewichts Kalk enthält, er ist wahrscheinlich eine basische Verbindung:

$$3CaO, C_6H_7O_6.$$

2) *Verbindung des Mannits mit Baryt.* Man erhält eine solche, wenn man wie bei Darstellung der Kalkverbindung verfährt und den Kalk durch die äquivalente Menge Baryt ersetzt. Durch Zusatz von Alkohol fallen gleichfalls weisse Flocken, welche die Gefässwände überziehen, und endlich sich am Boden des Gefässes in Form eines sehr dicken Syrups vereinigen. Man reinigt denselben durch Auflösen in Wasser und rasches Ausfällen mit Alkohol und erhält dann eine Verbindung von der Formel:

$$2BaO, C_6H_7O_6.$$

3) *Verbindung des Mannits mit Strontian.* Sie entsteht ganz ebenso wie die Barytverbindung; auffallenderweise besitzt sie aber nicht gleiche Zusammensetzung mit dieser, obwohl die physikalischen Eigenschaften beider ganz gleich sind. Die Analyse, welche wegen der Schwierigkeit, die das Produkt bei der Reinigung darbietet, etwas veränderliche Zahlen lieferte, führte nahezu zu der Formel:

$$SrO, 2C_6H_7O_6.$$

XXXVI.

Ueber die Amidsäuren.

Von

A. Cahours.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 22.) p. 1044.)

In einer früheren Abhandlung (s. dies. Journal LXXII, pg. 112) habe ich gezeigt, dass zwischen der Benzaminsäure und ihren Homologen einerseits und dem Glykokoll und seinen Homologen andererseits genaue Analogien stattfinden. Dies veranlasste mich das Glykokoll wie die Acetaminsäure zu betrachten; indem sich diese Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach wie die Benzaminsäure

durch wechselseitige Zersetzung von Schwefelammonium und einfach nitrirter Essigsäure bildet.

Ebenso wie

$$\underbrace{C_{14}H_5(NO_4)O_4}_{\text{Nitro-Benzoësäure.}} + 6HS = 6S + 4HO + \underbrace{C_{14}H_5(NH_2)O_4}_{\text{Benzaminsäure.}}$$

müsste man auch erhalten

$$\underbrace{C_4H_3(NO_4)O_4}_{\text{Einfach nitrirte Essigsäure.}} + 6HS = 6S + 4HO + \underbrace{C_4H_3(NH_2)O_4}_{\text{Glykokoll.}}$$

Da die Nitroessigsäure nicht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Essigsäure erhalten werden kann, war ich nicht im Stande, die Hypothese durch den Versuch zu bestätigen. Die neue Arbeit von R. Hofmann über die Monochloressigsäure (s. dies. Journ. LXXI, pg. 236) und die auffallende Beobachtung der Umwandlung dieser in Glykolsäure unter dem Einflusse von kaustischem Kali veranlasste mich auf diese Säure überschüssiges Ammoniak einwirken zu lassen.

Wenn die Monochloressigsäure ausgedrückt ist durch

$$C_4(H_2Cl), HO_4,$$

so müsste

$$C_4(H_2Cl)HO_4 + 2NH_3 = ClH, NH_3 + C_4(H_2NH_2)HO_4,$$

d. h. es müsste Glykokoll oder Amidessigsäure entstehen.

Ich konnte dies auch durch den Versuch bestätigen, und zu demselben Resultate sind auf ganz anderem Wege Perkin und Duppa (s. dies. Journ. LXXII, pg. 337) gelangt. Sie erhielten bei Einwirkung des Broms auf Essigsäure zwei bromhaltige Derivate:

$$C_4H_3Br\ O_4,$$
$$C_4H_2Br_2O_4.$$

Die erste dieser Säuren geht unter den Einfluss von Ammoniak in Glykokoll über. Ihr Silbersalz wandelt sich unter Austreten von Bromsilber und Aufnahme der Elemente von Wasser in Glykolsäure um. Die von mir früher ausgesprochene Ansicht über die Natur und Art der Darstellung des Glykokolls wird also vollständig durch meine Versuche und die der beiden englischen Chemiker bestätigt.

Indem ich die gleichzeitige Wirkung der Wärme und der alkalischen Basen auf die Amidsäuren der Benzoësäuregruppe untersuchte, erhielt ich eine Reihe flüchtiger Ammòniakbasen homolog dem Anilin; diese Art der Zersetzung ist aber genau dieselbe, welche das Glykokoll und seine Homologen unter diesen Umständen erleiden.

Dasselbe liefert in der That bei dieser Reaction Methyliak, wie ich mich überzeugt habe; es ist ferner nach den Versuchen von Limpricht und Schwanert bekannt, dass das Alanin Aethyliak und das Leucin Amyliak liefert, wenn es derselben Behandlung unterworfen wird. Dieses Resultat ist leicht vorherzusehen, wenn man diese Verbindungen als von der Essigsäure, Propionsäure und der Capronsäure derivirende Amidsäuren betrachtet. Der Versuch bestätigte demnach vollkommen die Vermuthungen, auf welche die Analogie führte.

Die Versuche von Dumas haben gezeigt, dass die Essigsäure in der Rothgluth unter dem Einfluss überschüssiger alkalischer Basen reines Sumpfgas liefert, wie die Gleichung zeigt:

$$C_4H_4O_4 + 2BaO = 2(CO_2BaO) + C_2H_4.$$

Das Glykokoll ist nichts anderes als Amidessigsäure und kann durch die Formel ausgedrückt werden:

$$C_4H_3(NH_2)O_4.$$

Alsdann müsste durch gleichzeitige Einwirkung von Wärme und Alkalien:

$$\underbrace{C_4H_3(NH_2)O_4}_{\text{Glykokoll (Amidessigsäure.)}} + 2BaO = 2(CO_2, BaO) + \underbrace{C_2H_3(NH_2)}_{\text{Methyliak.}},$$

und folglich

$$\underbrace{C_8H_5(NH_2)O_4}_{\text{Leucin (Amidpropionsäure.)}} + 2BaO = 2(CO_2, BaO) + \underbrace{C_4H_5(NH_2)}_{\text{Aethyliak.}},$$

$$\underbrace{C_{12}H_{11}(NH_2)O_4}_{\text{Alanin (Amidcapronsäure.)}} + 2BaO = 2(CO_2, BaO) + \underbrace{C_{10}H_{11}(NH_2)}_{\text{Amyliak.}},$$

Ebenso mit den Amidsäuren der Benzoësäuregruppe:

$$\underbrace{C_{14}H_5(NH_2)O_4}_{\text{Amidbenzoësäure.}} + 2BaO = 2(CO_2, BaO) + \underbrace{C_{12}H_5(NH_2)}_{\text{Anilin.}},$$

$$\underbrace{C_{16}H_7(NH_2)O_4}_{\text{Amidtouylsäure.}} + 2BaO = 2(CO_2, BaO) + \underbrace{C_{14}N_7(NH_2)}_{\text{Toluidin.}},$$

$$\underbrace{C_{20}H_{11}(NH_2)O_4}_{\text{Amidcuminsäure.}} + 2BaO = 2(CO_2, BaO) + \underbrace{C_{20}H_{11}(NH_2)}_{\text{Cumidin.}}.$$

Bei Einwirkung des Baryts auf Glykokoll entsteht immer eine grosse Menge Ammoniak. Nimmt man statt des Baryts Kalihydrat, so entwickelt sich nur Ammoniak und zugleich Wasserstoff; der Rückstand enthält ausser kohlensaurem Kali auch oxalsaures Kali.

Die Amidsäuren der Benzoësäuregruppe vereinigen sich, nach Art des Glykokolls und seiner Homologen, zu gleicher Zeit mit Basen und mit Säuren und bilden vollkommen ähnliche Verbindungen, welche mit der grössten Leichtigkeit krystallisiren.

Ebenso wie das Glykokoll und seine Homologen sich durch salpetrige Säure in Glykolsäure, Milchsäure etc. umwandeln, welche von der Essigsäure, Proprionsäure etc nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterschieden sind, wandeln sich auch die Amidanissäure und die Amidcuminsäure durch salpetrige Säure in neue stickstofffreie Säuren um, welche 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthalten als die Anissäure und die Cuminsäure.

Es ist auf solche Weise die engste Verwandtschaft dargethan zwischen den Amidsäuren der Benzoësäuregruppe und dem Glykokoll, Alanin, dem Leucin etc., welche man gleichfalls als Amidsäuren der Essigsäure, Propion-, Capronsäure etc. betrachten kann.

Die Aethyl- und Methyl-Aether der Nitrobenzoë-, Nitrocumin-, Nitranisinsäure geben bei Reduction durch Schwefelammonium benzaminsaures, cuminamin- und anisaminsaures Aethyl- und Methyloxyd, welche unfähig sind sich mit Basen zu verbinden, mit Säuren und mit Platinchlorid aber bestimmte und auffallend krystallisirbare Verbindungen geben.

Es ist leicht sich die doppelte Rolle, welche die erwähnten Verbindungen gegen Säuren und Basen spielen, zu erklären. Indem das Amid einen Theil des in der normalen Säure durch Metalloïde vertretbaren Wasserstoffs ersetzt, muss das Derivat den Charakter der Säure behalten, während es zugleich durch das Eintreten des Amids basische Eigenschaften erhält.

Wenn die Aether der Amidsäuren ganz den Charakter der Säure verlieren, während sich ihre basischen Eigenschaften erhöhen, so hängt dies davon ab, dass das Aethyl oder das Methyl in diesen Verbindungen an die Stelle von Wasserstoff getreten ist, welcher durch Metalle vertreten werden kann.

XXXVII.

Ueber neue Derivate des Chinins und des Cinchonins.

Von

P. Schützenberger.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (N. 22.) p. 1065.)

Wenn man Wasserstoff im Entstehungsmomente (aus Zink und Schwefelsäure entwickelt) auf eine Lösung von schwefelsaurem Chinin einwirken lässt und nach einiger Zeit die Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so bleibt nach Auflösung des Zinkoxyds ein schleimiger, klebriger Körper zurück. Diese Substanz in Alkohol gelöst, zur Abscheidung kleiner Mengen von Zinkoxyd filtrirt und abgedampft, hinterlässt einen durchscheinenden, harzähnlichen etwas grünlich gefärbten Rückstand, der basische Eigenschaften besitzt. Nach dem Trocknen bei 120° gaben 0,220 Grm. dieser von Chinin derivirenden Base 0,534 Grm. Kohlensäure und 0,157 Wasser, oder in 100 Th.:

66,2 Kohlenstoff
7,9 Wasserstoff.

Dies entspricht der Formel eines Hydrats des Chinins

$C_{40}H_{24}N_2O_4, 4HO,$

welche erfordert:

66,66 Kohlenstoff
7,77 Wasserstoff.

Die bei 120° getrocknete Substanz verliert noch sehr langsam Wasser bei 140°.

0,3058 des bei 140° getrockneten Produkts gaben 0,767 Grm. Kohlensäure und 0,2075 Wasser, entsprechend

68,40 Kohlenstoff
7,53 Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$C_{40}H_{24}N_2O_4, 3HO,$

welche verlangt:

68,37 Kohlenstoff
7,06 Wassersfoff.

Das Produkt erleidet bei 150° noch einen weitern Verlust und man erhält ein Hydrat von der Formel

$C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HO,$

welches beständig ist und als solches in Verbindung mit Säuren eingeht.

0,366 Grm. der Chlorplatinverbindung dieser Base verloren über 100° erhitzt nichts mehr und gaben 0,096 Platin = 26,2 p. C.

Die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HO, 2(HCl, PtCl_2)$ erfordert 26,2 p. C. Platin.

Eine andere Analyse führte genau zu demselben Resultat.

Das Chininhydrat ist nicht krystallisirbar, harzähnlich, bei 35° weich und schmilzt bei 100° vollkommen. Es schmeckt fast eben so bitter wie Chinin, giebt wie dieses mit Chlor und Ammoniak eine graue Färbung und ist löslich in Alkohol und in Aether. Seine Salze sind löslicher als die des Chinins, das schwefelsaure Salz krystallisirt schwer.

Unter denselben Umständen liefert auch das Cinchonin ein harzähnliches nicht krystallisirbares Hydrat, das nicht bitter schmeckt, sehr löslich in kaltem Alkohol und in Aether ist, und dessen Salze gleichfalls sehr löslich sind

Dieses Hydrat enthält bei 120° 4 Aeq. Wasser, wovon es ein Aeq. bei 140°, ein zweites bei 150° verliert. Bei 150° getrocknet besteht es demnach aus

$$C_{40}H_{24}N_2O_2, 2HO.$$

Es ist dies ein beständiges Hydrat, das als solches Verbindungen mit Säuren eingeht.

Folgendes sind die Analysen:

0,265 bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,675 Kohlensäure und 0,197 Wasser oder in 100 Th.:

69,46 Kohlenstoff
8,02 Wasserstoff.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2, 4HO$, welche enthält:

69,76 Kohlenstoff
8,10 Wasserstoff.

0,3155 der bei 140° getrockneten Substanz gaben 0,828 Kohlensäure und 0,243 Wasserstoff oder

71,56 Kohlenstoff
8,04 Wasserstoff.

Die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2, 3HO$ erfordert:

71,60 Kohlenstoff
8,06 Wasserstoff.

0,361 Grm. des Platinsalzes dieser Base, das über 100° nichts mehr verliert, gaben 0,098 Platin = 27,1 p. C.

Die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2, 2HO, 2(ClH, PtCl_2)$ giebt 27,06 p. C. Platin.

Es ist schwierig zu erklären, warum der Wasserstoff im Entstehungsmomente Wasser in den Alkaloiden fixirt.

Nach noch unvollendeten Versuchen mit andern Alkaloiden verhalten sich diese eben so.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhielt ich Oxychinin, Oxynarcotin, Oxybrucin, Oxystrychnin und Oxycodeïn. Ich werde die Versuche über diesen Gegenstand fortsetzen und werde dabei zeigen, dass die Alkaloide fähig sind, Wasser zu binden, und damit beständige Hydrate zu bilden und durch Aufnahme von Sauerstoff höher oxydirte Basen zu liefern.

XXXVIII.
Ueber das Nitroform.

Von

Léon Schischkoff.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 4.) p. 144.)

In meiner Arbeit über die Knallsäure (s. dies. Journ, LXX, 482) habe ich bei Beschreibung der Eigenschaften des Trinitroacetonitrils, $C_3(NO_4)_2N$, auf einen neuen Körper aufmerksam gemacht, der bei langsamer Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf diese Verbindung entsteht.

Die a. a. O. angeführten Analysen führten mich zu der Formel:

$$C_2(NO_4)_3H, NH_3.$$

Der Körper ist bekanntlich krystallisirbar, gelb, löslich in Wasser und in Alkohol.

Man kann ihn betrachten als ein Trinitromethylür von Ammonium, oder als eine Verbindung von Ammoniak mit dem Hydrür von Trinitromethyl. Das Studium dieser Verbindung hat diese Ansichten vollkommen bestätigt.

1) Das Ammoniumtrinitromethylür giebt in der Kälte mit Kalk behandelt eine reichliche Entwickelung von Ammoniak.

2) Concentrirte Schwefelsäure entwickelt eine saure Substanz, welche mit Ammoniak zusammengebracht, das Ammoniaksalz mit allen seinen ursprünglichken Eigenschaften regenerirt.

3) Der durch Schwefelsäure eliminirte Körper zeigte die Zusammensetzung des Wasserstofftrinitromethylürs, wie folgende Analysen beweisen.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_2	7,94	9,03	7,50	7,91
H	0,66	0,84	8,87	0,89
N_3	27,81	27,05	28,00	—
O_{12}	63,59	—	—	—
	100,00			

Die Formel $C_2(NO_4)_3H$ ist aber diejenige des Nitroforms, d. h. eines zum Typus Chloroform gehörigen

Körpers, der vom Sumpfgas derivirt, in welchem die Gruppe NO_4 an Stelle des Wasserstoffs tritt, welcher durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden kann.

4) Das Nitroform ist ein farbloser Körper, unter 150° fest, krystallisirt in schönen Würfeln oder vielleicht in sehr stumpfen Rhomboëdern, und ist ziemlich löslich in Wasser, dem es eine dunkelgelbe Färbung ertheilt.

Das Nitroform ist sehr verbrennlich und leicht entzündlich, es besitzt einen sehr unangenehmen Geruch und sehr bitteren Geschmack. Rasch erhitzt explodirt es stark.

Unter gewöhnlichem Druck kann es nicht ohne Veränderung destillirt werden, da bei 100° eine sehr lebhafte Reaction eintritt, wobei sich viel Gas entwickelt, welches eine grosse Menge nicht zersetztes Nitroform mit fortreisst.

5) Die Salze des Nitroforms sind krystallisirbar, schön gelb, explosiv und zersetzen sich freiwillig unter Gasentwickelung. Wasserfreies Nitroform kann ohne Zersetzung an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Zur Darstellung des Nitroforms kann man zwei verschiedene Methoden anwenden:

1) Man behandelt die Verbindung $C_2(NO_4)_3H, NH_3$ mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich das Nitroform an der Oberfläche sammelt in Form einer klaren, sehr flüssigen Schicht, die beim Erkalten fest wird. Die Schwefelsäure enthält nun Ammoniak.

Man nimmt mittelst einer Pipette das Nitroform ab und reinigt es einfach durch zwei- bis dreimaliges Krystallisirenlassen durch Erkalten, indem man jedesmal den festgewordenen Theil abhebt.

2) Man behandelt Acetonitryl mit concentrirter Kalilauge, wobei man ein gelbes krystallisirtes Salz erhält, das bei Behandlung mit Schwefelsäure Nitroform abscheidet.

Die Analyse bestätigte die Identität des nach diesen zwei Methoden erhaltenen Produkts.

XXXIX.
Ueber die alkoholische Gährung.

Maumené (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 24) *p.* 1021) hat auf die bekannten Thatsachen und eigene Untersuchungen eine neue Theorie der Gährung gegründet. Diese Theorie veranlasst ihn zu folgenden Bemerkungen.

1) Der Zucker scheint fähig zu sein, sich durch die sogenannte alkoholische Gährung in andere Alkohole als den gewöhnlichen umzuwandeln. Man hat:

1) $C_{12}H_{12}O_{12} = 2C_4\,H_6\,O_2 + 4CO_2$,
2) $3C_{12}H_{12}O_{12} = 4C_6\,H_8\,O_2 + 12CO_2 + 4HO$,
3) $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8\,H_{10}O_2 + 4CO_2 + 2HO$,
4) $5C_{12}H_{12}O_{12} = 4C_{10}H_{12}O_2 + 20CO_2 + 12HO$,
5) $3C_{12}H_{12}O_{12} = 2C_{12}H_{14}O_2 + 12CO_2 + 8HO$.

Es fragt sich, ob diese durch die Theorie angegebenen Umwandlungen auch in der Wirklichkeit eintreten, ob sie Resultate der einfachen Gährung sind. Wenn die Theorie des Verf. richtig ist, giebt sie:

1) $\begin{cases} C_{12}H_{12}O_{12} - H_{12} + O_{12} = & 12CO, \\ C_{24}H_{24}O_{24} + H_{12} - O_{12} = 6C_4\,H_6\,O_2; \end{cases}$
2) $\begin{cases} C_{12}H_{12}O_{12} - H_8 + O_{16} = & 12CO_2 + 4HO, \\ C_{24}H_{24}O_{24} + H_8 - O_{16} = 4C_6\,H_8\,O_2; \end{cases}$
3) $\begin{cases} C_{12}H_{12}O_{12} - H_6 + O_{18} = & 12CO_2 + 6HO, \\ C_{24}H_{24}O_{24} + H_6 - O_{18} = 3C_8\,H_{10}O_2; \end{cases}$
4) — — — — — — —
5) $\begin{cases} C_{12}H_{12}O_{12} - H_4 + O_{20} = & 12CO_2 + 8HO, \\ C_{24}H_{24}O_{24} + H_4 - O_{20} = 2C_{12}H_{14}O_2. \end{cases}$

Der Methylalkohol erscheint nicht unter diesen Formeln, welche seine Bildung nicht erklären; dies kann nicht wunder nehmen, weil man ihn nicht in gegohrenen Flüssigkeiten findet. Das Gleiche gilt aber auch vom Amylalkohol und man muss desshalb vermuthen, dass derselbe eine andere Quelle als die wahre Gährung hat. Es ist dies nicht unmöglich, denn die gegohrenen Flüssigkeiten verdanken ihr Bouquet nicht immer der Gährung selbst (mit sehr wenig Ausnahmen). Die riechenden Aether, fast alle Amylverbindungen, entwickeln sich mit der Zeit unter einem andern Einfluss als denjenigen der Hefezellen, und es ist folglich die Theorie des Verf. dadurch nicht beeinträchtigt.

2) Die Weinsäure der Trauben scheint sich beim Reifen derselben in Zucker umzuwandeln. Ihre Zusammensetzung lässt diese Umbildung als sehr einfach erscheinen; sie braucht nur Sauerstoff zu verlieren und Wasserstoff aufzunehmen, um Traubenzucker zu bilden:

$$3C_8H_6O_{12} + H_6 - O_{18} = 2C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Da man nach Pasteur weiss, dass sich die Traubensäure immer in den Trauben erzeugt, und dass sie aus gleichen Theilen rechter und linker Weinsäure zusammengesetzt ist, so wie dass ausserdem auf das polarisirte Licht active Körper oft durch ihre Umwandlungen andere active und in demselben Sinne wirkende Körper geben, so kann man annehmen, der Traubenzucker stamme von der Traubensäure, die Glycose von der rechten Weinsäure und die Chylariose von der linken Weinsäure ab. Der Traubenzucker müsste in Folge dessen Glycose und Chylariose zu gleichen Theilen enthalten. Diese Consequenz stösst aber die Hypothese des Verf. nicht um, denn die Hälfte der Glycose könnte durch eine fremde Wirkung zerstört werden; die Frage bleibt mindestens offen.

XL.

Ueber eine neue Wirkung des Lichts.

Von

Niepce de Saint-Victor.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 20.) p. 811. 1858. t. XLVI. (No. 9.) p. 448. u. t. XLVI. (No. 10.) p. 489.)

Wenn man einen Kupferstich, der mehrere Tage im Dunkeln aufbewahrt worden ist, mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde lang den directen Sonnenstrahlen aussetzt, während die eine Hälfte mit einem undurchsichtigen Schirme bedeckt ist, und dann diesen Kupferstich auf ein sehr empfindliches photographisches Papier legt, so erhält man nach 24stün-

diger Berührung in der Dunkelheit ein schwarzes Bild von den weissen Stellen des nichtbedeckten Theils des Kupferstiches.

Wenn der Stich mehrere Tage in der grössten Dunkelheit war und man ihn auf das empfindliche Papier bringt, ohne ihn den Sonnenstrahlen ausgesetzt zu haben, so erhält man keine Reproduktion desselben.

Manche Stiche reproduciren sich, nachdem sie bestrahlt wurden, besser als andere, je nach dem Papier. Aber alle Papiere, selbst das Berzelius'sche Filtrirpapier und das Seidenpapier gaben mehr oder weniger diese Erscheinung der Reproduktion.

Holz, Elfenbein, Goldschlägerhäutchen, Pergament und selbst lebende Haut, gaben, wann sie vom Lichte getroffen worden sind, ein negatives Bild; die Metalle, das Glas und Emaile gaben die Erscheinung nicht.

Lässt man den Kupferstich sehr lange den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so sättigt er sich so zu sagen mit Licht. Er giebt dann den grössten Erfolg, wenn man ihn ausserdem 2—3 Tage mit dem empfindlichen Papier in Berührung lässt. Ich habe auf diese Weise Zeichnungen von solcher Intensität erhalten, dass ich glaube, es könne dies ein Mittel abgeben, Copien von den Stichen darzustellen, wenn man mit sehr empfindlichem Papier, oder auf einer Collodium- oder Albuminschicht das Bild entstehen liesse und es mit Pyrogallussäure fixirte.

Wenn man zwischen die Zeichnung und das empfindliche Papier eine Glasplatte bringt, so wirken die weissen Stellen des Stiches nicht mehr auf das empfindliche Papier, ebenso wenig bei Anwendung einer Platte aus Glimmer, aus Bergkrystall oder aus durch Uranoxyd gelbgefärbtem Glase.

Ein mit Collodium oder Gelatine überzogener Stich reproducirt sich, nicht aber ein mit Gemäldefirniss oder Gummi überzogener.

Ein 3 Millim. von dem empfindlichen Papier abstehender Stich reproducirt sich sehr gut und eine Zeichnung mit groben Strichen selbst noch bei 1 Centim. Abstand. Der

Eindruck wird daher nicht durch eine Contactwirkung hervorgebracht.

Ein mit mehreren Farben gemalter Stich reproducirt sich sehr ungleichförmig, d. h. die verschiedenen Farben geben Bilder von sehr verschiedener Intensität, welche sich mit ihrer chemischen Natur ändert. Einige geben einen sehr sichtbaren Eindruck, andere färben das Papier nicht oder fast nicht.

Dasselbe gilt von mit verschiedenen Schwärzen hervorgebrachten Schriftzügen. Druckerschwärze, die gewöhnliche Gallustinte (Galläpfelabsud und Eisenvitriol) gaben keine Bilder, gewisse englische Tinten aber ziemlich gute Bilder.

Eingebrannte Schrift auf einer glasirten oder mit Emaile überzogenen Glasplatte reproducirt sich auf dem empfindlichen Papier, während das Porcellan selbst keinen Eindruck giebt. Aber eine nicht glasirte oder mit Emaile überzogene Porcellanplatte giebt eine schwache Copie.

Wenn man einen Stich, nachdem man ihn eine Stunde dem Lichte ausgesetzt hat, auf ein weisses Blatt legt, das sich mehrere Tage in der Dunkelheit befunden hatte, und ihn damit mindestens 24 Stunden in Berührung lässt und nun das weisse Blatt auf empfindliches Papier bringt, so erhält man nach 24 Stunden auf diesem ein Bild des Stiches, nur etwas weniger sichtbar, als wenn der Stich direct mit dem empfindlichen Papier zusammengekommen wäre.

Wird eine Platte von schwarzem Marmor, mit weissen Flecken, dem Lichte ausgesetzt und mit dem empfindlichen Papier zusammengebracht, so bilden sich nur die weissen Stellen des Marmors ab; ebenso gab eine Platte von weisser Kreide einen merklichen Eindruck, während eine solche von Holzkohle keine Wirkung zeigte. Von einer schwarzen oder weissen dem Licht ausgesetzt gewesenen Feder giebt nur der weisse Theil ein Bild auf dem Papier.

Eine Papageifeder, roth, grün, blau und schwarz, gab fast kein Bild, ebenso als wenn sie ganz schwarz gewesen wäre. Gewisse Farben hatten jedoch eine sehr schwache Wirkung geäussert. *Weisse* Baumwolle afficirte das Papier,

durch Krapp und Thonerde *braun* gefärbte Baumwolle nicht; *violette* (Krapp und Eisen) fast nicht; *rothe* (Cochenille) nicht; *türkischrothe* (Krapp und Alaun) nicht; mit *Berlinerblau* auf weissen Grund gefärbte Baumwolle afficirte das Papier am meisten durch das Blau; in der *Indigküpe* gefärbte nicht, dagegen eine durch Eisenoxyd *chamois* gefärbte Baumwolle.

Hanf, *Seide* und *Wolle* gaben gleichfalls Abdrücke, je nach der chemischen Natur ihrer Farben. Besonders aber erwähne ich nachfolgende Versuche. Man nehme eine Röhre aus Metall, z. B. aus Weissblech oder irgend einer andern undurchsichtigen Substanz, an dem einen Ende verschlossen und im Innern mit weissem Papier überzogen und setze sie mit dem offenen Ende während einer Stunde den directen Sonnenstrahlen aus. Nach der Bestrahlung bringe man sie mit demselben Ende auf ein empfindliches Papier und man wird nach 24 Stunden auf demselben ein Bild des Röhrenumfanges finden. Ja noch mehr, wenn man einen Stich auf chinesischem Papier zwischen die Röhre und das empfindliche Papier bringt, so erhält man das Bild des Stiches auf letzterem.

Wenn man die Röhre nach der Bestrahlung hermetisch verschliesst, so behält sie unbestimmte Zeit die Fähigkeit der Ausstrahlung, wovon man sich überzeugen kann, indem man den Deckel abnimmt und nun die Röhre mit dem Papier zusammenbringt.

Ich habe diese Versuche auch mit in der *Camera obscura* dargestellten Lichtbildern wiederholt. Man bringt ein dem Dunkeln ausgesetzt gewesenes weisses Blatt während ungefähr 3 Stunden in die *Camera obscura* und lässt ein stark durch die Sonne bestrahltes Bild auf dasselbe einwirken. Bringt man das Blatt dann auf empfindliches Papier, so findet man nach 24stündiger Berührung eine ziemlich sichtbare Abbildung des ursprünglichen Lichtbildes. Zur Erhaltung eines guten Resultats ist aber eine lange Exposition nöthig. Wahrscheinlich aus diesem Grunde erhielt ich keine Wirkung, als ich das Bild eines Sonnenspectrums anderthalb Stunden lang auf weisses Papier fallen liess. Ich hege die Ueberzeugung, dass man durch

mehrstündiges Aussetzen auf einem Blatt Papier oder sehr absorbirendem Carton ein Bild des Spectrums erhalten würde.

In der Folge werde ich auch Versuche mit dem Lichte der elektrischen Lampe etc. machen.

Es bleibt mir noch übrig von den Versuchen zu sprechen, welche ich mit fluorescirenden und phosphorescirenden Körpern gemacht habe.

Wird eine mit schwefelsaurem Chinin (einen der am stärksten fluorescirenden Körper) auf ein Blatt weisses Papier gemachte Zeichnung der Sonne ausgesetzt, und mit dem empfindlichen Papier zusammengebracht, so bildet sie sich in viel intensiverem Schwarz ab, als das weisse den Grund der Zeichnung bildende Papier. Wird zwischen die Zeichnung und das empfindliche Papier eine Glasplatte gebracht, so verhindert diese alle Einwirkung, ebenso eine mit Uranoxyd gelb gefärbte Glasplatte.

Wenn die Zeichnung mit dem schwefelsauren Chinin nicht dem Lichte ausgesetzt war, äussert sie keine Wirkung auf das Papier.

Eine mit Phosphor auf weisses Papier gemachte leuchtende Zeichnung wirkt ohne vorherige Aussetzung an das Licht sehr rasch auf das empfindliche Papier ein; bringt man aber eine Glasplatte dazwischen, so findet keine Wirkung mehr statt.

Dieselben Erscheinungen zeigt das Fluorcalcium, wenn es durch Wärme fluorescirend gemacht wurde.

Ein zweites Mittel, die Wirkungen des Lichts auf gewisse Körper sichtbar zu machen, ist noch beweisender, als das im Vorhergehenden beschriebene.

Man nimmt ein mehrere Tage im Dunkeln aufbewahrtes Blatt Papier und bedeckt es mit einem photographischen Bild auf Glas oder auf Papier, setzt es längere oder kürzere Zeit, je nach der Intensität des Lichts, den Sonnenstrahlen aus, und bringt es dann wieder ins Dunkle. Entfernt man darauf das Bild und behandelt das Papier mit Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erscheint nach sehr kurzer Zeit ein Bild auf dem Papier, das durch Waschen mit Wasser fixirt werden kann.

Soll das Bild schneller und kräftiger hervortreten, so braucht man das Papier nur mit einer Substanz zu imprägniren, welche stärker vom Lichte afficirt wird, eine solche ist die Lösung von krystallisirtem salpetersauren Uranoxyd und Wasser.

Man verfährt mit dem auf solche Weise präparirten Papier wie dies. Journ. Bd. LXXIV, pg. 67. ausführlich beschrieben ist.

Will man das Bild etwas schwärzer haben, so darf man es nur nach dem Abwaschen mit Wasser mit einer sauren Goldchloridlösung behandeln; oder noch besser erreicht man dieselben Resultate, wenn man das Bild nach dem Aussetzen an das Licht in eine Lösung von Quecksilberchlorid bringt und darin nur einige Minuten lässt, je nach der Zeit, welche es dem Lichte ausgesetzt war, die dabei drei- bis viermal länger sein muss, als im ersten Falle. Man wäscht es dann mit Wasser und behandelt es so lange mit Silberlösung, bis das Bild gehörig entwickelt und in schönem Schwarz hervorgetreten ist. Durch abermaliges Waschen mit Wasser wird es fixirt.

Wendet man statt der Silberlösung bei dem mit Uran imprägnirten Blatte eine saure Goldchloridlösung an, so erscheint das Bild augenblicklich mit sehr intensiver blauer Farbe und kann auch in diesem Falle durch Waschen mit Wasser fixirt werden.

Mit dem durch Uranlösung imprägnirten Papiere kann man auch negative Bilder erhalten, wenn man dasselbe in der *Camera obscura* exponirt. Das Verfahren ist zur Zeit noch langsam, aber einfach und leicht.

Die mit einem Uransalze und einem Salze des Goldes, Silbers oder Quecksilbers erhaltenen photographischen Bilder, widerstehen der energischen Einwirkung einer kochenden Cyankaliumlösung, nur von Königswasser werden sie verändert; sie sind also viel beständiger, als die nach den bisherigen Methoden dargestellten Bilder.

Die Lösung von salpetersaurem Uranoxyd kann auch ersetzt werden durch eine Lösung von Weinsäure. Das Bild entwickelt sich, wenn das bestrahlte Papier mit Silberlösung behandelt wird, aber langsamer, wenn man nicht

eine Temperatur von 30 — 40° mitwirken lässt. Die Erhöhung der Temperatur ist, bei Anwendung eines Silbersalzes als Hervorrufungsmittel nützlich, sie wird aber nothwendig bei Anwendung eines Goldsalzes; sie wirkt erregend und theilt diese Eigenschaft mit anderen natürlichen Agentien, z. B. mit Feuchtigkeit, wie wir sogleich sehen werden.

Zeichnet man auf ein Blatt mit einer Lösung von salpetersaurem Uran oder von Weinsäure, setzt es dem Lichte oder den Sonnenstrahlen aus und bringt es auf ein mit Chlorsilber empfindlich gemachtes Papier, so erhält man ein viel intensiveres Bild, als wenn die Zeichnung mit schwefelsaurem Chinin gemacht worden ist. Ich glaube nach meinen neuen Versuchen versichern zu können, dass, wenn die von mir auf oben beschriebene Art erhaltenen Bilder mit Chininlösung etwas intensiv waren, dies seinen Grund darin hatte, dass ich mich eines in Weinsäure gelösten schwefelsauren Chinins bedient hatte, denn mit einer Lösung von schwefelsaurem Chinin in Salpetersäure oder Schwefelsäure erhält man nur schwache Bilder.

Wenn die Zeichnung auf das Papier mit Uran- oder Weinsäurelösung in etwas dicken Strichen gemacht ist, so reproducirt sie sich auf 2 — 3 Cm. Entfernung vom empfindlichen Papier, besonders wenn die Temperatur etwas erhöht ist.

Die folgenden Versuche zeigen, wie gross der Einfluss der Wärme ist. Als ich das Blatt mit der bestrahlten Zeichnung und dem empfindlichen Papier zusammen mit einer auf 50° erwärmten Metallplatte bedeckte, erschien das Bild nach einigen Minuten, während es beim Gefrierpunkte 2—3 Stunden gedauert haben würde, um ein schwaches Bild und mindestens 24 Stunden um die grösste Wirkung zu erhalten.

Wurde von zwei mit Chlorsilber präparirten Papieren das eine auf eine 60° warme Metallplatte, das andere auf eine Marmorplatte von 0° gelegt, so wurde bei gleicher Intensität des Lichts das auf der Metallplatte liegende Papier viel schneller geschwärzt als das andere.

Ich habe mit den durch Uran oder Weinsäure imprägnirten Papieren meine ersten Versuche über das Freiwerden des Lichts in Röhren wiederholt und viel auffallendere Resultate erhalten; besonders mit Weinsäure, welche die Salze des Goldes und Silbers zwar schwerer als das Uran reducirt, aber stärkere Ausstrahlung erzeugt.

Ich setzte ein Papierblatt, das sehr stark durch Auftragen von zwei bis drei Schichten Weinsäure- oder Uranlösung imprägnirt war, den Sonnenstrahlen aus, brachte es dann in eine hinlänglich lange und weite Röhre aus Weissblech, schloss dieselbe hermetisch und fand, dass auch nach sehr langer Zeit, wie am ersten Tage, die Zeichnung sich auf empfindlichem Papier abbildete. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man nach 24 Stunden die grösste Wirkung; hat man aber in die Röhre einige Tropfen Wasser gebracht, um das Blatt leicht anzufeuchten, die Röhre wieder geschlossen und sie auf 40 — 50° erwärmt und nun mit ihrem einen Ende auf das empfindliche Papier gebracht, so erhält man auf diesem ein so scharfes Bild der Röhrenöffnung, als wäre das Papier den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen. Der Versuch gelingt nur einmal, um ein zweites Bild zu erhalten, muss die Zeichnung einer zweiten Bestrahlung ausgesetzt werden.

Die Salze des Urans sind bekanntlich sehr fluorescirend, das krystallisirte salpetersaure Uranoxyd wird durch Schlagen sehr phosphorescirend; ich habe aber mittelst der elektrischen Lampe mich überzeugt, dass die Lösung der Weinsäure durchaus nicht fluorescirend ist, ebensowenig ihre Krystalle.

Ich habe Papierblätter mit den verschiedensten Substanzen überzogen und die mannigfaltigsten Resultate erhalten. Bei den einen ist die Differenz zwischen dem Eindrucke, welchen der isolirte und nicht isolirte Theil erleidet, wenn beide mit Silberlösung behandelt worden sind, sehr gross; bei anderen ist diese Verschiedenheit kaum merklich und bei einigen ist sie nicht mehr wahrnehmbar, dessenohngeachtet verändern sie sich aber schnell unter dem Einflusse des Lichtes.

Zur ersten Categorie gehören die Citronensäure, Oxalsäure, schwefelsaure Thonerde, citronensaures Eisen, die Jodüre und Bromüre, die arsenige Säure, das neutrale weinsaure Kali, die Milchsäure und die thierische Haut.

In die zweite das schwefelsaure Chinin, die Farben der Brennnesselblätter (Chlorophyll), der Samen von *Datura strammonium*, von *Curcuma*, des kalten wässerigen Auszuges der Rosskastanienrinde (*Aesculin*), der Zucker, das Collodium, der Leim und der Kleister. Alle diese Substanzen zeigen fast keine Verschiedenheiten.

Endlich habe ich bestimmt nachgewiesen, dass alle die Körper, welche nach erlittener Bestrahlung die Activität am besten behalten, ausser den Uransalzen, die am wenigsten zur Fluorescenz geneigten sind.

In die dritte Reihe gehören die Chlorüre, das essigsaure Morphin und das phosphorsaure Ammoniak, welche durch die Wirkung des salpetersauren Silberoxyds sehr schöne schwarze Töne geben, die Blausäure, der chininsaure Kalk und das Morphin, welche braune Bilder geben.

Die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen, wie ich glaube, auf das vollkommenste, dass das Licht gewissen Substanzen, welche es trifft, eine wirkliche Thätigkeit ertheilt, oder mit anderen Worten, dass gewisse Körper die Eigenschaft haben das Licht in einem Zustande dauernder Thätigkeit aufzusammeln.

Die Intensität der andauernden Activität ist mehr oder weniger stark je nach der Natur der Substanz, der kürzeren oder längeren Dauer der Exposition, der atmosphärischen Verhältnisse, unter welchen die Exposition stattfindet etc. Sie hat aber ihre Grenzen, d. h. es giebt für jede Substanz ein Maximum der Activität und wenn dieses erreicht ist, nützt eine längere Insolation nichts mehr.

Ein durch Bestrahlung activ gewordener Körper behält während mehrerer Tage in der Dunkelheit oder an der freien Luft aufbewahrt die Fähigkeit auf Gold- und Silbersalze zu wirken; verliert aber endlich diese Eigenschaft und erhält sie wieder durch eine neue Bestrahlung, vorausgesetzt, dass die Substanz dadurch nicht in ihrer

chemischen Zusammensetzung verändert worden ist, wie z. B. die Jodüre und Bromüre.

Das mit salpetersaurem Uranoxyd imprägnirte Papier zeigt eine Eigenthümlichkeit. Das Salz färbt sich im Lichte und wird unlöslich; es entfärbt sich im Dunkeln und wird nach einigen Tagen wieder löslich und färbt sich nun wieder im Lichte. Es reducirt die Gold- und Silbersalze, so lange es gefärbt und unlöslich ist. (Vergl. d. Journ. Bd. LXXIV, pg. 67.)

Die einem Körper durch das Licht ertheilte bleibende Activität äussert sich ausser auf Gold- und Silbersalze auch auf mehrere organische und unorganische Substanzen, welche das Licht durch seine directe Wirkung verändert.

So kann ein durch Insolation activ gemachter Körper seine Activität durch Berührung und im Dunkeln einem andern Körper z. B. der Weinsäure mittheilen.

Das zweifach chromsaure Kali wird unter den gleichen Umständen unlöslich im Wasser, wie es durch sein Aussetzen an das Licht der Fall sein würde, aber der heliographische Firniss aus Asphalt und das Guajakharz widerstehen der dauernden Activität des mit Uransalz oder Weinsäure imprägnirten Papiers.

Ich werde fernere Versuche darüber anstellen, ob die dauernde Activität die Verbindung von Chlor und Wasserstoff einzuleiten vermag u. s. w. Ein befeuchteter und bestrahlter Stich bildet sich sehr gut auf empfindlichem Papier ab; aber wenn er mit einigen Millimeter Wasser bedeckt ist, so reproducirt er sich nicht mehr, selbst in einer Auflösung von Uransalz oder Weinsäure nicht.

Die Gelatine wird mit Uransalz gemischt und den Sonnenstrahlen ausgesetzt unlöslich, wie wenn sie mit chromsaurem Kali gemischt worden wäre.

Ich habe gefunden, dass die weissen Stellen eines mit Uran oder Weinsäure imprägnirten und bestrahlten Stiches sich sehr gut auf dem mit Chlorsilber präparirten Papier abbilden, während die schwarzen keine Spur einer Wirkung zeigen.

Dasselbe gilt von einer mit Tinte oder mit Russ beschwärzten Zeichnung.

Es würde interessant sein, die Wirkung des Sonnenpectrums auf ein Papier zu untersuchen, welches mit Weinäure imprägnirt ist, die nicht fluorescirt oder nicht leuchend wird unter dem Einflusse der unsichtbaren über dem iolett liegenden Strahlen, welche Stockes zuerst durch luorescenz sichtbar machte. Man würde sehen, welche rahlen nach der Insolation das stärkste Bild geben.

Schliesslich erwähne ich noch eines Verfahrens Stiche reproduciren mit Hilfe von Phosphordämpfen, die, wie h schon 1847 beschrieben habe, die Eigenschaft besitzen, ch auf den schwarzen Stellen des Stiches allein zu verchten.

Man lässt auf den zu copirenden Stich die Dämpfe n langsam an der Luft verbrennendem Phosphor einrken, wobei die schwarzen Stellen allein die phosphorhalgen Dämpfe aufnehmen und legt nun den Stich auf ein it Chlorsilber präparirtes empfindliches Papier. Nach ner viertelstündigen Berührung ist die Zeichnung auf m Papier in Folge der Bildung von Phosphorsilber sichtr und widersteht, wenn sie kräftig genug hervorgetreten , der Wirkung verdünnter chemischer Agentien.

Am besten ist es den Stich in eine Schachtel einer ippe gegenüber zu legen, deren Oberfläche mit einer iosphorstange hinreichend gerieben worden ist.

Es ist nöthig vor jeder neuen Operation die Wände ieder einzureiben, weil der Phosphor, wenn er sich in then verwandelt hat, keine Wirkung hervorbringt.

Eine Wasserschicht von 1 Cm. oder mehr Dicke verndert die Wirkung der Phosphordämpfe nicht.

Bei empfindlichem Papier geht die Wirkung selbst urch chinesisches Papier hindurch. Legt man einen Stich f chinesischem Papier auf ein Blatt empfindliches Papier, ingt beide zusammen in die Schachtel der phosphoresrenden Wand gegenüber, so erhält man ein negatives ld des Stiches, als ob die schwarzen Stellen als Schirm ge-

wirkt hätten und die weissen die Phosphordämpfe hätten durchwirken lassen.

Die Dämpfe des Schwefels geben analoge Wirkungen, wobei Schwefelsilber das Bild erzeugt, welches aber nicht sehr beständig ist.

XLI.

Notizen.

1) *Ueber eine neue Anstrichfarbe mit Zinkoxychlorür.*

Von Sorel.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 9.) p. 454.)

Der Verfasser hat der Akademie früher verschiedene mittelst Zinkoxychlorür erhaltene Produkte vorgelegt, namentlich Cämente und Kitt, die Marmorhärte besitzen und vollkommen unlöslich in Wasser sind; sowie ferner einen gleichfalls unlöslichen Anstrich, durch welchen der Oelanstrich ersetzt werden soll. Dieser Anstrich war aber schwer anzuwenden, er erforderte wie die Kieselmalerei die Anwendung einer Flüssigkeit auf der zuletzt aufgetragenen Schicht, um diese zu fixiren und unlöslich zu machen. Wenn man die Flüssigkeit vermeiden wollte, indem der Anstrich mehr trocknend gemacht wurde, so verdickte sich die Farbe zu schnell im Gefässe. Gegenwärtig nun ist es dem Verfasser gelungen, durch Beimischung gewisser Substanzen zu der erwähnten Flüssigkeit alle Schwierigkeiten bei der Anwendung dieses neuen Anstrichs zu umgehen.

Die Flüssigkeit, welche das Oel, Terpentinöl etc. bei der gewöhnlichen Oelfarbe ersetzt, ist eine wässrige Zinkchlorürlösung, in welcher ein weinsaures Alkali aufgelöst ist. Diese Salze besitzen im höchsten Grade die Eigenschaft, das Verdicken der neuen Farbe vor ihrer Anwendung zu verhindern. Um dem Anstrich mehr Bindekraft und Zähigkeit zu geben, setzt man der Flüssigkeit Leim oder

Stärke zu und erwärmt, bis letztere sich in Kleister verwandelt, jedoch nicht so stark, dass daraus Dextrin oder Glykose entstehen könnte.

Um den Anstrich hervorzubringen, gleichviel von welcher Farbe, wendet der Verfasser die obige Flüssigkeit und ein Pulver an, das hauptsächlich aus Zinkoxyd besteht. Für Malereien wird dasselbe Pulver mit den Farbestoffen angewendet.

Die neue Anstrichfarbe besitzt folgende Eigenschaften: 1) es ist nicht nöthig, die Farbe zu reiben, es genügt, sie mit der Flüssigkeit anzurühren, und sie dann wie eine gewöhnliche Farbe anzuwenden. 2) Sie ist schöner und so fest als die Oelfarben, deckt gut und schwärzt sich nicht an schwefelwasserstoffhaltiger Luft. 3) Sie hat keinen Geruch und trocknet sehr rasch. Man kann im Winter aller zwei Stunden einen und im Sommer jede Stunde einen Anstrich auftragen. 4) Sie widersteht der Feuchtigkeit und dem Wasser, selbst kochendem, und kann wie Oelfarben gewaschen werden. 5) Wegen ihres Gehalts an Zinkchlorür wirkt sie sehr antiseptisch und schützt das Holz vor Vermoderung. 6) Sie besitzt im höchsten Grade die Fähigkeit Holz, Gewebe und Papier unentzündbar zu machen. 7) Sie wirkt nicht nachtheilig auf die damit Arbeitenden.

Der Verf. beschreibt auch eine neue durchscheinende plastische Masse, die aus den Hauptbestandtheilen des besprochenen Anstrichs aber in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt ist. Sie ist eine Verbindung von Kartoffelstärke mit wasserhaltigem Zinkchlorür, von solchem specif. Gewicht, dass die Stärke darin nur aufquillt, sich aber nicht löst. Um sie härter, weisser oder undurchsichtiger zu machen, setzt man ihr gewisse Salze, schwefelsauren Baryt etc. oder Zinkoxyd in Pulverform zu. Sie wird dargestellt, indem man in der Kälte die Stärke mit dem Zinkchlorür anrührt, lässt sich sehr gut formen und erhärtet in der Form wie Gyps. Die daraus gefertigten Gegenstände sind durchscheinend wie Horn, Knochen oder Elfenbein; aber um das Durchscheinende zu erreichen, darf man von den erwähnten pulverigen

Körpern, welche der Stärke zugesetzt werden, nur w
anwenden, ausgenommen den schwefelsauren Baryt,
trotz seiner Unlöslichkeit die Substanz sehr wenig
durchsichtig macht, nicht so ist dies bei Zinkoxyd
kohlensaurem Kalk der Fall.

Die aus der Masse gefertigten Gegenstände werd
durch ein- bis zweimaliges Bestreichen mit Firniss vor
Feuchtigkeit geschützt.

Man kann der Masse alle Farben ertheilen, und
mehr oder weniger hart erhalten, ja, man kann sie so
weich wie Kautschuk aber nicht elastisch darstellen.

---

2) *Ueber einige Reactionen der Borsäure und borsauren Sal*

Ch. Tissier (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 12.) *p.* 4
hat auf ähnliche Weise wie er früher (dies. Journ. LX
p. 7.) die lösende Wirkung der Borsäure gegen unlösli
Metalloxyde untersuchte, nun auch ihr Verhalten geg
solche Schwefelmetalle geprüft, welche durch verdün
Säuren zersetzt werden. Er hat dabei die schon dam
angewendete Methode befolgt, die darin besteht, dass
in der neutralen Lösung des zu untersuchenden Met
salzes das 10, 15 oder 20fache Gewicht krystallisir
Borsäure auflöst, dann zur Flüssigkeit die zur Sättigu
der Säure des Salzes genügende Menge Borax setzt,
dass das Oxyd niederfällt, wenn es nicht fähig ist, sich
Borsäure aufzulösen. Selbstverständlich müssen diese V
suche mit kochender Flüssigkeit gemacht werden,
Folge der geringen Löslichkeit der Borsäure in kalt
Wasser.

Die Versuche mit den unlöslichen Schwefelmetall
von denen der Verfasser die Verbindungen des Manga
Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks und des Cadmiums un
sucht hat, wurden fast auf dieselbe Weise wie mit
Oxyden ausgeführt. Man bereitet eine Lösung, wel
enthält: 1) das Metallsalz so neutral als möglich, 2) üb
schüssige Borsäure und zwar so viel, dass das etwa

ne Sulfür vollkommen gelöst bleibt, 3) eine zur Neutralion der Säure des Salzes genügende Menge Borax.

Die Flüssigkeit wurde nun zum Kochen gebracht, hrend gleichzeitig ein rascher Strom von Schwefelsserstoffgas durchstrich.

Die Hauptresultate dieser und der früheren Versuche Verf. sind folgende: 1) Eine kochende Lösung von rsäure ist fähig die Oxyde von Calcium, Magnesium, ngan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Cadmium auflösen.

2) Die Oxyde von Kupfer, Blei, Zinn, sowie die Sesquiyde von Aluminium, Chrom und Eisen sind darin nicht slich.

Der Verf. glaubt daraus schliessen zu können, dass ie Borsäure fähig ist, die Protoxyde aller der Metalle zu sen, welche das Wasser bei Gegenwart von Säuren zertzen und dass sie ohne Wirkung sowohl auf die Protyde der andern Metalle als auf die höheren Oxyde, die squioxyde und die Bioxyde, ist.

Von den unlöslichen Schwefelmetallen löst die Borsäure nur ein einziges, das Schwefelmangan. Der Verf. ist der Ansicht, dass diese Eigenschaft mit Vortheil in der Analyse angewendet werden kann, zur Trennung des Mangans von allen andern Metallen, besonders vom Zink, Nickel und vom Kobalt; er will die Versuche in dieser Richtung weiter fortsetzen.

---

3) *Reinigung des Wasserstoffgases und der Kohlensäure.*

Die absorbirende Kraft der Holzkohle, welche Stenhouse schon zu vielen Zwecken benutzt hat, bewährte sich ihm auch bei der Reinigung des mittelst Zink oder Schmiedeeisen entwickelten Wasserstoffs und der aus Kreide dargestellten Kohlensäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI. p. 125.)

Die auf die genannte Art bereiteten Gase besitzen bekanntlich einen üblen Geruch, welcher entfernt wird, wenn die Gase durch ein Rohr von 1¼ Zoll Durchmesser

und 8—10 Zoll Länge geleitet werden, welches mit erbsengrossen Stücken Holzkohle gefüllt ist. Dieses Rohr wird hinter die Waschflasche eingeschaltet und dient für die kleinen Versuche des Laboratoriums mehre Wochen lang mit gutem Erfolg. Durch Ausglühen kann die unwirksam gewordene Kohle wieder brauchbar gemacht werden.

---

4) *Löslichkeit der Silicate alkalischer Erden.*

Die bekannte Thatsache, dass die Niederschläge der Kalksalze aus Kalkhydratlösung in kieselsauren Alkalien unlöslich sind, ist nach Bolley (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI. p. 223.) nur in gewisser Beziehung richtig. Fällt man ein Kalksalz durch überschüssiges kieselsaures Alkali, so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder auf. Dasselbe geschieht mit Magnesia- und Barytsalzen.

Die Lösung eines Doppelsilicats von Natron und Kalk — denn auf dessen Bildung scheint das erwähnte Verhalten zu beruhen — hat der Verf. so hergestellt, dass er Kalkwasser mit verdünnter Wasserglaslösung so lange versetzte, bis sich ein Theil des Niederschlags löste und diesen mit der Lösung wiederholt schüttelte. Die abgegossene Lösung wurde unter der Luftpumpe eingedampft und lieferte eine opalähnliche fast durchsichtige Masse, die fein gerieben schwierig in Salzsäure sich löste und erhitzt zu einem klar bleibenden Glas schmolz, nach längerem Kochen an Wasser etwas Alkali abgab, aber erst nach sehr langer Zeit auch Kalkerde und Kieselsäure. Die Analysen zu verschiedener Zeit dargestellter Substanzen dieser Art gaben natürlich abweichende Zahlen: der Kieselsäuregehalt schwankte zwischen 39,5 und 42,11 p. C., der Natrongehalt zwischen 24,6 und 18,02 p. C., der Kalkgehalt zwischen 10,9 und 8,3, der Wassergehalt zwischen 25,9 und 31,6.

Die erwähnte Kalkverbindung ist wenigstens eben so löslich in Wasser als Gyps oder Kalkerdehydrat und die Magnesiaverbindung scheint noch löslicher zu sein.

Die Folgerungen, welche sich aus der Löslichkeit der Erdsilicate für die Bildung der Mineralien auf nassem Wege ergeben, liegen auf der Hand und es müssen die bisherigen Annahmen, bei denen man von der gänzlichen Fällbarkeit gelöster Kalksalze durch kieselsaure Alkalien ausging, berichtigt werden. Auch die Vorstellungen über die Form der Aufnahme mineralischer Bestandtheile von Seiten der Pflanzen müssen sich darnach modifiziren.

---

5) *Der Uebergang der Bernsteinsäure in den Harn.*

Die den frühern Angaben Wöhler's widersprechende Notiz von Buchheim und Piotrowsky, dass die genossene Bernsteinsäure weder im Harn noch in den festen Excrementen aufzufinden sei, veranlasste Dr. W. Hallwachs (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 160) zu wiederholten Versuchen, da überdies Kühne diese Thatsache mit einer Mehrausscheidung von Hippursäure in Beziehung bringt.

Die Versuche stellte der Verf. an sich und an einem Hunde an und sie führten zu dem Resultat, dass in der That der Harn und die Excremente nach reichlichem Genuss von Bernsteinsäure keine Spur davon enthalten, dass aber auch die Mehrausscheidung der Hippursäure nicht damit im Zusammenhang stehe, überhaupt nur ein Täuschen sei, da der Harn vorher wie nachher dieselbe Menge enthalte. Die Täuschung konnte aber bei den Beobachtern leicht eintreten, da sie, auf das Finden der Bernsteinsäure ihr Augenmerk richtend, die Extracte sorgfältiger als sonst mit Aether erschöpften und desshalb reichlichere Ausbeute an Hippursäure erhielten.

Die Methode, deren der Verf. sich bediente, musste gleichzeitig Hippursäure und Bernsteinsäure liefern und war folgende: Der Harn wurde zur Trockne gebracht, mit Schwerspathpulver fein gerieben, mit Salzsäure angesäuert und mit Alkohol völlig erschöpft. Der weingeistige Auszug, mit Natron gesättigt, wurde destillirt, der rückständige Syrup mit Oxalsäure im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Aether erschöpft. Der vom Aether be-

freite Auszug hinterliess eine krystallinische Masse, die mit Kalkmilch erwärmt, von Oxalsäure frei wurde. Das Filtrat gab nach dem Concentriren und Zusatz von Salzsäure eine krystallinische Masse, welche in Kalksalz verwandelt wurde, aus welchem Alkohol hippursauren ausziehen und bernsteinsauren hinterlassen musste.

Die Versuche mit dem Hunde umfassten Gaben von 2 Grm. bis 15 Grm. in Summa 64 Grm. Säure, während welcher der Harn sauer reagirte, aber niemals weder Hippur- noch Bernsteinsäure enthielt. Dasselbe negative Resultat lieferten die mit Schwefelsäure, Alkokol und Aether behandelten Excremente.

Der Verf. untersuchte an einem Tage bei vorwaltender Fleischdiät seinen Harn sorgfältig auf Hippursäure und erhielt aus 1300 C. C. 1 Grm. Hippursäure. Am nächsten Tage nahm er 4 Grm. und ein anderes Mal 6 Grm. Bernsteinsäure, und der Hippursäuregehalt war derselbe, aber keine Bernsteinsäure zu entdecken.

Die grosse Menge Hippursäure veranlasste den Verf. zu erneuten Versuchen und aus diesen ergab sich, dass der normale Hippursäuregehalt weit grösser ist, als bisher erwartet.

---

6) *Gechlortes Paraffin.*

Obwohl kein einziger der unter dem Namen Paraffin bekannten Kohlenwasserstoffe eine homogene Substanz ist, sondern meist aus Gemengen isomerer Kohlenwasserstoffe besteht, so hat Bolley doch versucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 230), substituirte Chlorverbindungen darzustellen. Er benutzte dazu ein käufliches Produkt aus Bonn, welches mit Aetznatron und Schwefelsäure gereinigt wurde und einen Schmelzpunkt von 50^0,5 p. C. besass.

Allerdings wird, wie allgemein angenommen, Paraffin in der Kälte von Chlor nicht angegriffen, geschmolzen dagegen bald, es entweicht Chlorwasserstoff und es bildet sich allmählich eine selbst bei 100^0 nur halbflüssige Masse, deren allseitige Berührung mit dem Chlor sehr erschwert

wird. Das Endprodukt der Einwirkung ist schwer von Chlorwasserstoff zu befreien und bietet gar keine äussern Merkmale für das Vorhandensein bestimmter Verbindungen dar. Trotz dessen hat der Verf. Produkte aus verschiedenen Stadien der Chloreinwirkung analysirt und die Ansicht gewonnen, dass es substituirte Kohlenwasserstoffe seien, denen am schicklichsten die Zusammensetzung $C_{10}H_9Cl$, $C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_7Cl_3$ zukomme.

Das mit Chlor am meisten gesättigte Produkt ist amorph, wasserhell, in geringer Wärme schmelzbar, in niedriger Temperatur aber hart und schwerer als Wasser. Es löst sich in Benzin und macht, so auf Papier aufgetragen, letzteres ganz ausserordentlich transparent, wenn das Benzin verdunstet ist. Indessen behält das auf diese Art behandelte Papier eine gewisse Klebrigkeit, was vielleicht mit einem höher gechlorten Produkt nicht der Fall sein wird.

---

7) *Löslichkeit des schwefelsauren Strontians.*

In frühern Versuchen fand Fresenius, dass schwefelsaurer Strontian sich in 11—12000 Th. Wasser löst, welches etwas Salzsäure und Schwefelsäure enthält. Jetzt hat der Verf. die Beobachtung gemacht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 220), dass frisch gefällter schwefelsaurer Strontian sich viel reichlicher löst, wenn das Wasser Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure enthält. Die Versuche ergaben:

1 Th. $\dot{S}r\ddot{\ddot{S}}$ löst sich in 432 Th. kaltem Wasser, welches 4,8 p. C. Salpetersäure enthält. (Es ist wahrscheinlich ein Druckfehler, dass im Original Schwefelsäure steht statt Salpetersäure. D. Red.)

1 Th, $\dot{S}r\ddot{\ddot{S}}$ löst sich in 474 Th. verdünnter Salzsäure von 8,5 p. C.

1 Th. $\dot{S}r\ddot{\ddot{S}}$ löst sich in 7843 Th. Wasser mit 15,6 p. C. Essigsäurehydrat.

Alle Digestionen fanden 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur statt.

---

8) *Der Niederschlag, welcher durch Cyankalium in Eisenvitriollösung entsteht*

ist nach Fresenius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 210) wesentlich aus Eisencyanür bestehend, enthält aber zugleich veränderliche Mengen von Cyankalium, die durch Auswaschen nicht völlig zu entfernen sind. Wenn die Darstellung desselben mit ganz reinen Substanzen vorgenommen wird und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wozu der Verf. sich eines besondern Apparats bediente, so ist er gelbroth bei 0^0, blassgelb in lauwarmer Flüssigkeit, löst sich in kaltem Cyankalium nicht leicht auf und vollständig erst, wenn 2 Aeq. Cyankalium auf 1 Aeq. Eisencyanür angewandt sind; Zusatz von Kalilauge beschleunigt die Lösung. An der Luft wird er sogleich schön blau und besteht aus Eisenoxyd und Eisencyanürcyanid ($9FeCy + 3O = \ddot{F}e + (3 . FeCy + 2FeCy_3)$. Durch luftfreie Kalilauge verwandelt er sich in Eisenoxydul und Kaliumeisencyanür ($3FeCy + 2\dot{K} = 2\dot{F}e + 2KCy + FeCy$), durch verdünnte Schwefelsäure wird er blau gefärbt.

Das Verfahren der Analyse war folgendes: von der Flüssigkeit des calibrirten Kolbens, in welchem bekannte Mengen Eisenvitriol und Cyankalium sich befanden, wurde durch den Druck des eingeleiteten Wasserstoffs ein gemessener Antheil abfliessen gelassen und davon ein aliquoter Theil mit Chamäleonlösung titrirt, da kein Cyan sich mehr darin befand, sondern ein Ueberschuss des Eisensalzes gewählt war; ein andrer Theil diente zur Bestimmung des Kaliums. Aus den Differenzen ergab sich der Gehalt an Kalium Eisen und Cyan des Niederschlags. Die Analysen zeigten dass der letztere enthielt

Aeq. Fe	1	1	1	1
„ Cy	1,19	1,17	1,13	1,14

Aus einer Probe, in welcher der Kaligehalt ermittelt wurde, ergab sich der procentige Antheil an Cyankalium zu 14,79. Dieser wechselt und ist um so grösser, je mehr das Eisensalz bei der Darstellung vorwaltet.

9) *Die Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien.*

Ueber diesen schon früher der Discussion unterworfenen Gegenstand (dies. Journ. LXV, 505) hat auch nachträglich H. Croft (Chem. Gaz. No. 371. p. 121) Versuche angestellt.

Das Resultat derselben war, dass in der That arsenigsaure Lösungen von der Luft höher oxydirt werden, wenn ihr Lösungsmittel Aetzalkalien und zweifach kohlensaure Alkalien sind; am schnellsten geschieht die Oxydation in der Natronlösung. Immerhin ist jedoch der Betrag der entstandenen Arseniksäure sehr unbedeutend.

Als Erkennungsmittel für die Anwesenheit der Arsensäure neben arseniger benutzt der Verf. Silberlösung und Essigsäure. Er beobachtete, dass in der neutralisirten Flüssigkeit Silbersalz noch einen rein gelben Niederschlag erzeugt, wenn selbst 5 p. C. Arsensäure vorhanden sind. Aber wenn der Niederschlag allmählich mit einem schwachen Ueberschuss von Essigsäure versetzt wird, so löst sich arsenigsaures Silberoxyd leicht auf und das braune arsensaure schwimmt in Flocken in der Flüssigkeit.

---

10) *Die Destillationsprodukte der Boghead-Kohle.*

Die flüchtigen Antheile des Destillates lieferten nach Gr. Williams (Chem. Gaz. No. 370, p. 119) mit Brom und Wasser ein schweres Oel, welches die Kohlenwasserstoffe C_nH_n in chemischer Verbindung enthielt. Wenn sie allmählich mit weingeistiger Kalilösung und Natrium behandelt wurden, so erzeugten sich bemerkenswerther Weise wieder die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Man erhielt aus dem zwischen 71° und 77° siedenden Oel Hexylen von 71° Siedepunkt, aus dem zwischen 82—88° siedenden Heptylen von 99° Siedepunkt.

		Bei +18°	Ber.	Gef.
Hexylen $C_{12}H_{12}$ hat 71° Siedep.	—	sp. Gew.		
und Dampfdichte			2,904	3,02
Heptylen $C_{14}H_{14}$ hat 99°	„	0,718	„	
und Dampfdichte			3,386	3,320

11) *Verhalten des Kupfers zu Chlorwasserstoff.*

In einem mässig glühenden Glasrohr wird durch Kupferdraht oder Kupferblech das Chlorwasserstoffgas nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 360) leicht zersetzt. Es bildet sich Kupferchlorür, welches in den abwärts geneigten Theil des Rohres herabfliesst und farblos und durchsichtig ist, gleichzeitig aber auch rothes Kupferoxydulglas, wahrscheinlich zufolge einer wechselseitigen Zersetzung zwischen den Bestandtheilen des Glases und des Kupferchlorürs.

---

12) *Ueber die Einwirkung des elektrischen Stroms auf Chlor, Brom und Jod bei Gegenwart von Wasser*

hat A. Riche (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 7.) *p.* 348) Versuche gemacht, aus welchen sich folgende Schlüsse ergeben:

1) Der elektrische Strom erzeugt durch Einwirkung auf Chlorwasser oder auf Chlorwasserstoffsäure als Endprodukt Ueberchlorsäure.

2) Bromwasser, Bromwasserstoffsäure, Jodwasser, Jodwasserstoffsäure geben unter demselben Einfluss Bromsäure, Jodsäure.

Es ist dies das beste Verfahren diese drei Körper darzustellen.

3) Die Oxydation dieser Körper wird hervorgebracht durch Zusammentreffen des Sauerstoffs im Entstehungsmomente mit dem Chlor, Brom und Jod.

4) Das Brom und das Jod verbinden sich direct mit dem Wasserstoff, wie das Chlor.

5) Das Chlor, Brom und das Jod verbinden sich mit dem Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse des elektrischen Funkens.

---

13) *Der Pelicanit,*

ein neues Mineral, das die Basis der Granite bildet, welche sich in den Districten von Berditchev, Lipovetz und Ouman

(Gouvernement von Kiew) finden ist von Ouchakoff (*Bullet. de St. Pétersbourg* №. 369. p. 129) analysirt worden.

Der zur Analyse verwendete Pelicanit stellte eine amorphe schwach grünlich gefärbte Masse vor von matten muschligem Bruch, durchscheinend an den Kanten; er ritzt den Kalkspath und wird von Flussspath geritzt. Mit Wasser benetzt entwickelt er den charakteristischen Geruch der Thone. Vor dem Löthrohr brennt er sich weiss, schmilzt aber selbst an den scharfen Kanten nicht. Mit Kobaltlösung geglüht wird er dunkelblau gefärbt, im Glaskölbchen erhitzt giebt er Wasser. Nach dem Schmelzen mit Soda auf Kohle löst er sich langsam in Aetzkali, mit Zurücklassung nicht angegriffener Quarzkörner, die in mit blossen Augen kaum sichtbaren Flecken im Mineral verstreut enthalten sind. Der Pelicanit löst sich nicht in Chlorwasserstoffsäure; sein spec. Gewicht ist =2,256 (an einem Stücke von 0,3915 Grm. bestimmt.) Er enthält in 100 Th.:

	Nicht getrocknet.	Getrocknet.	Sauerstoff.		
SiO_3	67,87	69,20	36,56		21
PO_5	0,16	0,16			
Al_2O_3	20,10	20,49	9,59		
Fe_2O_3	0,39	0,39	0,11	9,90	6
CaO	Spur	—	—		
MgO	0,47	0,50	0,20		
HO	8,17	8,35	7,41		4
KO	0,28	0,28			
Hydratwasser	1,94	—			
	99,38	99,37			

Hiernach kann die Zusammensetzung des Pelicanits annährend ausgedrückt werden, durch die Formel:

$$2Al_2O_3,7SiO_3 + 4HO,$$

welche erfordert:

		in 100 Th.:
$2Al_2O_3$	= 1281,6	22,46
$7SiO_3$	= 3973,2	69,64
4HO	= 456,0	7,88
	5704,8	99,98

Wenn der in Kalilauge unlösliche Theil nur aus Quarz besteht, so enthält der bei 100° getrocknete Pelicanit in 100 Th.:

			Sauerstoff.	
Quarz	10,30			
SiO_3	58,90		31,11	9
PO_5	0,16			
Al_2O_3	20,49		9,59	
CaO	Spur			3
Fe_2O_3	0,39		0,11	
MgO	0,50		0,20	
KO	0,29			
HO	8,35		7,41	2
	99,38			

Betrachtet man den Quarz als mechanische Beimengung des Pelicanits, so kann dessen Zusammensetzung viel einfacher und mehr mit der Wahrheit übereinstimmend durch die Formel des Cymoliths

$$Al_2O_3,3SiO_3 + 2HO$$

ausgedrückt werden, welche sich von der früher für dieses letztere Mineral angenommenen Formel nur durch ein Aeq. Wasser unterscheidet.

Der Verf. hält den Pelicanit für ein durch Zersetzung von Feldspathen entstandenes, dem Cymolith von Steiermark und anderen Mineralien dieser Gattung sehr ähnliches Mineral.

---

14) *Neue Verbindung von Kalium, Eisen, Kupfer und Cyan.*

Bolley fand in einer lange gestandenen Verkupferungsflüssigkeit braune Octaëder, anscheinend reguläre, welche in 100 Th. enthielten:

			Atome.	Berechnet.
K	21,30		3	21,22
Cu	22,64		4	22,86
Fe	10,11		2	10,10
N	17,41	32,98 Cy	7	32,83
C	15,57			
Verlust = Wasser	13,24		8	13,62

also entsprechend der Formel $3KCy,2\dot{C}uCy,2FeCy,8\dot{H} = ?(2KCy + FeCy) + (KCy + 2\dot{C}uCy) + 8\dot{H}$. Moldenhauer stellte durch Kochen von Kupfercyanür mit Blutlaugensalz dieselbe Verbindung als chocoladenbraunes Pulver dar.

XLII.

Ueber Heteromerie und heteromere Mineralien.

Von

R. Hermann.

Ueber normale, isomorphe und heteromere Krystalle.

Krystallisirte Mineralien sind Produkte der chemischen Attraction und der Krystallisation.

Die chemische Attraction bestimmt die Stoffe sich in einfachen Porportionen gegenseitig zu durchdringen. Es entstehen dadurch chemische Verbindungen mit Eigenschaften, die gänzlich verschieden sind von denen der Stoffe, aus denen sie hervorgingen.

Die Krystallisation dagegen besteht in einem Streben von Molekülen von gleicher Form, sich in scharf begränzten Richtungen, symetrisch neben einander zu legen.

Moleküle von gleicher Form können aber sowohl qualitativ als quantitativ verschieden zusammengesetzt sein.

Sind Moleküle von gleicher Form qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzt, so entstehen aus ihnen normale Krystalle.

Sind Moleküle von gleicher Form stöchiometrisch gleich, aber qualitativ verschieden zusammengesetzt, so entstehen aus ihnen isomorphe Krystalle.

Sind endlich Moleküle von gleicher Form stöchiometrisch verschieden zusammengesetzt, so entstehen aus ihnen heteromere Krystalle.

Physikalische Eigenthümlichkeiten normaler, isomorpher und heteromerer Krystalle.

Normale Krystalle bestehen aus Molekülen von gleicher chemischer Beschaffenheit. Sie müssen daher auch

homogen sein, d. h. alle Theile eines normalen Krystalls müssen unter sich chemisch gleich sein.

Isomorphe Krystalle sind nur in Bezug auf ihre stöchiometrische Constitution in allen ihren Theilen gleich, in Bezug auf die Qualität ihrer Bestandtheile können aber isomorphe Krystalle ungleich sein. Sind nämlich in einem isomorphen Krystalle die Moleküle nicht gleichförmig gemengt, so können verschiedene Stellen eines solchen Krystalls eine qualitativ verschiedene Mischung haben. Legt man z. B. einen Krystall von Kalialaun in eine Lösung von Chromalaun, so wird sich seine Oberfläche mit einer Schicht des letztern Salzes überziehen. Der Kern eines solchen Krystalls wird daher aus $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{A}l\ddot{S}_2 + 24\dot{H}$, die Rinde dagegen aus $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{C}r\ddot{S}_3 + 24\dot{H}$ bestehen.

Heteromere Krystalle bestehen aus Molekülen von verschiedener stöchiometrischer Constitution. Solche Moleküle haben daher stets eine verschiedene quantitative Zusammensetzung und können auch in Bezug auf die Qualität ihrer Bestandtheile verschieden sein. Sind nun in einem solchen Krystalle die heteromeren Moleküle nicht gleichförmig vertheilt, sondern häuft sich die eine oder die andere Art an einem Punkte des Krystalls übermässig an, so werden solche Krystalle an verschiedenen Stellen eine verschiedene physikalische Beschaffenheit annehmen, und auch bei der chemischen Untersuchung werden sich verschiedene Theile eines solchen Krystalls stöchiometrisch verschieden zusammengesetzt zeigen.

Sehr deutlich lässt sich häufig an Turmalin-Krystallen ihre verschiedene Mischung schon an ihrer schichtenweis verschiedenen Färbung erkennen, die nicht blos auf Austausch isomorpher Basen, sondern auch auf verschiedener quantitativer Mischung der einzelnen Schichten beruht.

Bei anderen heteromeren Krystallen zeigt sich ihre Ungleichartigkeit besonders durch verschiedene Härte an, die sie an verschiedenen Stellen zeigen. So haben die Cordierite häufig einen harten Kern und eine weiche

Rinde, was seinen Grund im Zusammenkrystallisiren von Cordierit mit Pinit hat.

Noch andere heteromere Krystalle zeigen auf den Bruchflächen Verschiedenheiten, was daher kommt, dass die verschiedenen heteromeren Moleküle, aus denen diese Krystalle bestehen, eine verschiedene Bruchform haben. Diese Erscheinung zeigt sich sehr deutlich auf den Bruchflächen der Krystalle des Samarskits. Dieses Mineral hat nämlich dieselbe Form wie Columbit, obgleich beide Mineralien ganz verschiedene stöchiometrische Constitution haben, indem der Samarskit ein basisches, der Columbit dagegen ein saures Salz ist. Dessen ungeachtet können beide Mineralien zusammen krystallisiren und findet man auch gar nicht selten Krystalle, die theilweis aus Samarskit, theilweis aus Columbit bestehen. Da nun der Samarskit einen glatten, glänzenden, glasartigen Bruch, der Columbit dagegen einen matten unebenen in's Körnige geneigten Bruch hat, so lassen sich die verschiedenen Gemengtheile solcher Krystalle, durch die auffallend verschiedene Beschaffenheit der Bruchflächen, sehr deutlich nachweisen.

Aber nicht allein Moleküle derselben Krystallsysteme, sondern auch Moleküle verschiedener Krystallsysteme können zusammenkrystallisiren, wenn sie nur äusserlich dieselbe Form haben. Ein solcher Fall findet statt bei einigen Combinationen des rhombischen und hexagonalen Systems. So hat z. B. die Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . OP$ des zweiaxigen Glimmers, dieselbe Form wie die Combination $\infty R . OR$ des einaxigen Glimmers, weil $\infty P = 120^0$. Diese Combinationen des ein- und zweiaxigen Glimmers können daher zusammenkrystallisiren und heteromere Krystalle bilden, welche, wie man bereits mit Verwunderung fand, die Eigenthümlichkeit besitzen, dass sich verschiedene Stellen solcher Krystalle, ja sogar verschiedene Stellen von Platten aus solchen Krystallen, optisch verschieden verhalten, je nachdem an solchen Stellen die Moleküle des ein- oder zweiaxigen Glimmers überwiegen.

Chemische Eigenthümlichkeiten heteromerer Krystalle.

Bei chemischen Verbindungen vereinigen sich die Elemente, Säuren, Basen und Salze in einfachen Proportionen. Hierbei verschwinden die charakteristischen Eigenthümlichkeiten der sich verbindenden Substanzen und es entstehen nach der Vereinigung Körper mit neuen Eigenschaften. So ist auch die Form der chemischen Verbindungen gewöhnlich verschieden von der ihrer primitiven Bestandtheile.

Bei heteromeren Verbindungen verhält sich dies nicht so. Die primitiven, heteromeren Moleküle behalten ihre ursprünglichen physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten bei. Die heteromeren Verbindungen werden daher stets Eigenschaften haben, die in der Mitte liegen, zwischen denen ihrer primitiven Moleküle. Daher kommt es auch, dass die Form heteromerer Verbindungen stets gleich ist der Form ihrer primitiven Moleküle. Es besteht daher ein wesentlicher Unterschied zwischen chemischen und heteromeren Verbindungen. Bei chemischen Verbindungen durchdringen sich die Bestandtheile und heben dadurch ihre ursprünglichen Eigenthümlichkeiten auf, bei heteromeren Verbindungen lagern sich die Moleküle neben einander und behalten ihre ursprünglichen Eigenschaften bei. Heteromere Krystalle sind daher als regelmässig gruppirte Molekular-Aggregate, nicht aber als wirkliche chemische Verbindungen zu betrachten. Dieser Unterschied ist fest zu halten, da es bei der Beurtheilung der stöchiometrischen und krystallographischen Beschaffenheit der Mineralien, eine grosse Verschiedenheit begründet, ob alle Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigt oder zu verschiedenartigen heteromeren Molekülen verbunden und als solche neben einander gelagert, gedacht werden. Als Folge dieser verschiedenen Anschauung müssen daher auch die Formeln heteromerer Verbindungen stets so geschrieben werden, dass die stöchiometrische Constitution ihrer primitiven Moleküle ersichtlich wird. So ist z. B. Anorthit A-Feldspath $= (\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i$; Albit ist B-Feldspath

$= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i_3$. Die Formel des Labrador's darf aber nicht $(\dot{R}\dddot{R})_4\ddot{S}i_3$ geschrieben werden, weil diese Formel keinen Feldspath anzeigen würde; die Formel des Labrador's muss $3(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i_3$ geschrieben werden. Man ersieht daraus sogleich, dass man eine heteromere Verbindung von 3 Molekülen A-Feldspath und 1 Molekül B-Feldspath vor sich hat, welche die allgemeine Form der Glieder der Feldspath-Gruppe haben muss.

Methode der Bestimmung der Zusammensetzung der heteromeren Moleküle.

Wie schon erwähnt, bestehen heteromere Krystalle aus Molekülen von verschiedener stöchiometrischer Constitution. Da solche Moleküle, gleich den isomorphen, in den verschiedensten Verhältnissen zusammenkrystallisiren können, so werden dadurch grosse Schwankungen der Mischung heteromerer Krystalle herbeigeführt, die aber doch in gewisse Grenzen eingeschlossen sind, die durch die besondere stöchiometrische Constitution der primitiven Moleküle bestimmt werden. Um die Zusammensetzung der primitiven Moleküle heteromerer Verbindungen zu finden, sind sehr zahlreiche Analysen erforderlich. Kann man darüber disponiren, so stelle man die durch die Analysen gefundenen stöchiometrischen Proportionen in progressive Reihen zusammen. Wenn die Endglieder der Reihen einfachen Proportionen entsprechen, so kann man annehmen, dass sie die Mischung der primitiven Moleküle a und b repräsentiren. Die Mischung der Mittelglieder dieser Reihen muss dann stets durch die allgemeine Formel $a + nb$ ausgedrückt werden können, wobei n verschiedene, aber zu einander in einfachen Verhältnissen stehende Zahlen bedeutet. Selbst in den Fällen, wo die Endglieder a und b nicht direct gefunden sein sollten, lässt sich ihre Mischung aus der Progression der stöchiometrischen Elemente der Reihen supponiren.

Specielle Betrachtungen über die stöchiometrische Constitution der primitiven heteromeren Moleküle.

Ausser dem eben erwähnten allgemeinen Gesetze für die Schwankungen der Mischung heteromerer Krystalle giebt es noch besondere gesetzliche Beziehungen für die Zusammensetzung der primitiven heteromeren Moleküle, die für die Beurtheilung der besonderen Fälle von Heteromerie von Wichtigkeit sind. Namentlich kommen folgende Fälle am häufigsten vor:

1. Binäre Verbindungen haben bei verschiedener Zusammensetzung häufig gleiche Form. Solche verschieden zusammengesetzte Moleküle können sich dann in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit einander vereinigen, zu Verbindungen, die alle die Form der primitiven Moleküle haben werden. Es sind dies heteromere binäre Verbindungen.

2. In salzähnlichen Verbindungen können sich Basen und Säuren von verschiedener stöchiometrischer Constitution gegenseitig ersetzen, ohne dass dies einen Einfluss auf die Form der Verbindung ausübt. Man kann solche Verbindungen als Salze mit heteromeren Basen und Säuren bezeichnen.

3. Salzähnliche Verbindungen haben häufig bei verschiedener Proportion von Basis und Säure gleiche Form. Solche verschieden zusammengesetzte salzähnliche Verbindungen von gleicher Form können sich in den verschiedensten Verhältnissen mit einander vereinigen, ohne dass dadurch eine Veränderung der primitiven Form bewirkt wird. Man kann solche Verbindungen als heteromere Salze mit verschiedenen Proportionen von Basis und Säure bezeichnen.

4. In einigen wasserhaltigen Verbindungen wird, wie Scheerer nachgewiesen hat, 1 Atom Magnesia durch 3 Atome Wasser vertreten. Man kann sie als Verbindungen mit drittel basischem Wasser bezeichnen.

5. Grundverbindungen a, a', können sich mit anderen Substanzen b, b', welche eine ganz andere stöchiometrische Constitution, sogar eine andere Form als die Grundverbindungen haben können, vereinigen, ohne dass dieses einen Einfluss auf die Form der Grundverbindungen ausübt. Es sind dies Verbindungen mit accessorischen Molekülen.

1. Heteromere binäre Verbindungen.

Binäre Verbindungen, die aus einer wechselnden Anzahl verschieden zusammengesetzter heteromerer Moleküle bestehen, und daher eine sehr schwankende Mischung bei scharf ausgebildeter Krystallform besitzen, kommen besonders häufig unter den Erzen vor. Bei Untersuchung dieser Verhältnisse ist man von der Voraussetzung ausgegangen, dass nicht allein die elektronegativen hexagonalen Metalle isomorph seien, sondern auch durch Schwefel und Selen vertreten werden können. Es ist dies eine Ansicht, die wohl keine Gegner mehr haben dürfte. Demnach würden folgende Erze als heteromere binäre Verbindungen zu betrachten sein:

I. Tesserale.

1. Bunt-Kupfererz. ($\dot{C}u + n\dot{F}e$).
(Bornit.)

Spaltbar 0. (a) = $\dot{C}u$; (b) = $\dot{F}e$.

			Berechnet.			Gefunden.			
			Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	
¼	Bornit	(4a + b)	1	0,125	0,625	1	0,111	0,63	Buntkupfererz, Montecastelli. Bechi.
½	do.	(2a + b)	1	0,25	0,75	1	0,21	0,78	do. Waizkische Grube. Plattner.
	do.	do.	—	—	—	1	0,21	0,81	do. Jemtland. Forbes.
	do.	do.	—	—	—	1	0,25	0,83	do. Coquimbo. Borking.
	do.	do.	—	—	—	1	0,26	0,76	do. Ross-Island. Berthier.
⅔	do.	(3a + 2b)	1	0,33	0,830	1	0,34	0,90	do. Martansberg. Plattner.

2. Kobaltkies. ($\dot{R} + n\dddot{\dot{R}}$.)
(Carrolit, Kobaltsulphuret.)

Spaltbar $\infty 0 \infty$ unvollkommen; (a) = $\dot{R}$; (b) = $\dddot{\dot{R}}$. R = (Co, Ni, Cu, Fe.)

			Berechnet.		Gefunden.		
			R	S	R	S	
A-	Kobaltkies	(a)	1	1	1	1	Kobaltsulphuret, Rojpootanah. Middleton.
⅓	do.	(3a + b)	1	1,20	1	1,17	Kobaltkies, Riddarhytta. Hisinger.
¼	do.	(a + b)	1	1,33	1	1,32	do. Müsen. Ettinghaus.
	do.	do.	—	—	1	1,33	Carrolit, Finksburg. Faber.
	do.	do.	—	—	1	1,32	Kobaltkies, Müsen. Schnabel.
⅔	do.	(a + 2b)	1	1,40	1	1,38	do. do. Werneking

(Gersdorfit, Amoïbit.)

Spaltbar $\infty 0 \infty$ (a) = RQ; (b) = RQ_2. R = (Ni, Co, Fe); Q = (As, S).

			Berechnet.		Gefunden.		
			R	Q	R	Q	
½	Nickelglanz	(2a + b	1	1,33	1	1,33	Gersdorfit, Schladming. Pless.
	do.	do.	—	—	1	1,36	do. do. do.
1	do.	(a + b)	1	1,50	1	1,46	Amoïbit, Schladming. Löwe.
	do.	do.	—	—	1	1,52	do. Lichtenberg. v. Kobell.
3/2	do.	(a + 3b)	1	1,75	1	1,72	Nickelglanz, Prockendorf. Löwe.
6/1	do.	(a + 6b)	1	1,85	1	1,87	do. Harzgerode. Rammelsberg.
B-Nickelglanz		(b)	1	2,0	1	2,04	do. Loos. Berzelius.

4. Speiskobalt. ($RAs_2 + nRAs_3$.)

(Tesseralkies.)

Spaltbar $\infty 0 \infty$ und 0. (a) = RAs_2; b = RAs_3. R = (Co, Fe, Ni).

			Berechnet.		Gefunden.		
			R	As	R	As	
A-Speiskobalt		(a)	1	2,0	1	1,92	Speiskobalt, Schneeberg. Hoffmann.
	do.	do.	—	—	1	1,96	do. Tunaberg. Varrentrapp.
½	do.	(2a + b)	1	2,33	1	2,35	do. Riechelsdorf. Sartorius.
1	do.	(a + b)	1	2,50	1	2,55	do. do. Stromeyer.
B-Speiskobalt		(b)	1	3,00	1	2,94	Tesseralkies, Skutterud. Scheerer.
	do.	do.	—	—	1	2,95	do. do. Magnus.

5. Chloandit. ($RAs_2 + nRAs_3$).

Undeutliche Spaltbarkeit. (a) = RAs_2; (b) = RAs_3. R < Ni.

			Berechnet. R	Berechnet. As	Gefunden. R	Gefunden. As	
A-Chloandit	(a)		1	2	1	1,88	Chloandit, Grosskammsdorf. Rammelsb.
do.	do.		—	—	—	2,07	do. Riechelsdorf. Booth.
½ do.	(2a + b)		1	2,33	1	2,30	do. Allemont. Rammelsberg.
⅔ do.	(3a + 2b)		1	2,40	1	2,40	Stängelkobalt, Schneeberg. Bull.
1 do.	(a + b)		1	2,50	1	2,49	Weissnickelerz, Riechelsdorf. Bull.

II. Tetragonale.

1. Blättertellur. ($RQ + nRQ_2$).

(a) = RQ; (b) = RQ_2. R = (Au, Pb): Q = (Te, Sb, S).

			Berechnet. R	Berechnet. Q	Gefunden. R	Gefunden. Q			
A-Blättertellur	(a)		1	1	1	1,02	Blättertellur,	Nagyag.	Klaproth.
do.	do.		—	—	1	1,04	do.	do.	Brandes.
½ do.	(2a + b)		1	1,33	1	1,36	do.	do.	Berthier.
1 do.	(a + 6b)		1	1,85	1	1,84	do.	do.	Schönlein.

III. Rhombische.

1. Silberkupferglanz. (Cu + nAg).

(a) = Cu; (b) = Ag.

			Berechnet.			Gefunden.					
			Cu	Ag	S	Cu	Ag	S			
$\frac{1}{25}$	Silberkupferglanz	(25a + b)	1	0,02	0,52	1	0,02	0,54	Silberkupferglanz,	Chili.	Domeyko.
$\frac{1}{5}$	do.	(5a + b)	1	0,10	0,60	1	0,10	0,66	do.	do.	do.
$\frac{1}{4}$	do.	(4a + b)	1	0,12	0,61	1	0,12	0,66	do.	do.	do.
$\frac{2}{7}$	do.	(7a + 2b)	1	0,14	0,64	1	0,15	0,66	do.	do.	do.
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b)	1	0,16	0,66	1	0,17	0,72	do.	do.	do.
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b)	1	0,50	1,00	1	0,50	1,01	do.	Rudelstadt.	Sander.
do.	do.	do.	—	—	—	1	0,51	1,02	do.	Altaï.	Stromeyer.

2. Schrifterz. (RQ + nAuQ$_3$).

(Weisstellur.)

Homöomorph mit Arsenikkies. (a) = RF; (b) = AuQ$_3$. R = (Ag, Pb); Q = (Te, Sb).

			Berechnet.			Gefunden.					
			R	Au	Q	R	Au	Q			
$\frac{1}{1}$	Schrifterz	(a + b)	1	1	4	1	1,17	3,88	Weisstellur,	Nagyag.	Peetz.
$\frac{3}{5}$	do.	(3a + 5b)	1	1,66	6	1	1,63	6,45	do.	do.	do.
$\frac{4}{7}$	do.	(4a + 7b)	1	1,75	6,25	1	2,09	6,36	do.	do.	do.
$\frac{1}{2}$	do.	(a + 2b)	1	2,0	7,0	1	2,00	7,00	do.	do.	do.
	do.	do.	—	—	—	1	2,03	7,00	Schrifterz,	Offenbanya.	do.
	do.	do.	—	—	—	1	2,05	7,06	do.	do.	do.

3. Danaït. ($RQ + nRQ_2$).

(Kobaltarsenikkies, Glaukodot.)

Homöomorph mit Arsenikkies. (a) = RQ; (b) = RQ_2, R = (Co, Fe). Q = (As, S).

			Berechnet.		Gefunden.		
			R	Q	R	Q	
$\frac{2}{5}$	Danaït	(5a + 2b)	1	1,57	1	1,59	Danaït, Frankonia. Hayes.
$\frac{4}{5}$	do.	(4a + 3b)	1	1,85	1	1,85	Kobaltarsenikkies, Skutterud. Wöhler.
$\frac{6}{5}$	do.	(6a + 5b)	1	1,90	1	1,90	Glaukodot, Chili. Plattner.
	do.	do.	—	—	1	1,92	Kobaltarsenikkies, Skutterud. Scheerer.

4. Arsenikkies. ($RQ + nRQ_2$.)

(Plinian, Mispickel.)

(a) = FeQ; (b) = FeQ_2, Q = (As, S).

			Berechnet.		Gefunden.		
			Fe	Q	Fe	Q	
$\frac{1}{3}$	Arsenikkies	(3a + b)	1	1,50	1	1,52	Arsenikkies, Andreasberg. Jordan.
	do.	do.	—	—	1	1,53	do. Zwiesel. Vogel.
$\frac{1}{2}$	do.	(2a + b)	1	1,66	1	1,72	do. Sala. Behnke.
$\frac{4}{5}$	do.	(4a + 3b)	1	1,85	1	1,83	do. Merseburg. Baentsch.
$\frac{6}{5}$	do.	(6a + 5b)	1	1,90	1	1,90	do. Freiberg. Stromeyer.
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b)	1	2,0	1	1,96	do. Rothzeehan. Behnke.
do.	do.	do.	—	—	1	2,00	Plinian, St. Gotthardt. Plattner.

5. Lölingit. ($FeAs + nFeAs_2$.)

(Arsenikeisen.)

(a) = FeAs; (b) = $FeAs_2$.

			Berechnet.		Gefunden.		
			Fe	As	Fe	As	
$\frac{1}{3}$	Lölingit	(3a + b)	1	1,50	1	1,57	Arsenikeisen, Reichenstein. Karsten.
$\frac{1}{2}$	do.	(2a + b)	1	1,66	1	1,61	do. do. Weidenbusch.
do.	do.	do.	—	—	1	1,67	do. Geyer. Behnke.
$\frac{2}{3}$	do.	(4a + 3b)	1	1,85	1	1,85	do. Reichenstein. Hoffmann.
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b)	1	2,00	1	1,96	do. Breitenbrunn. Behnke.
do.	do.	do.	—	—	1	2,04	do. Fossum. Scheerer.
do.	do.	do.	—	—	1	2,07	do. Schladming. Weissenbusch.

2. Salzähnliche Verbindungen mit heteromeren Basen.

Es giebt sowohl Schwefel- als Sauerstoffsalze mit heteromeren Basen. Die Schwefelsalze mit heteromeren Basen sind längst bekannt. Hierher gehören nämlich die Schwefelsalze, welche gleichzeitig $\dot{R}$ und $\dot{Cu}$ enthalten. Die Formeln dieser Salze werden auch bereits ganz richtig wie folgt geschrieben:

$$\text{Fahlerz } (\dot{R}\dot{Cu})_4 \begin{cases} \dddot{S}b \\ \dddot{A}s \end{cases};$$

$$\text{Bournonit } (\dot{Pb}\dot{Cu})_3 \dddot{S}b;$$

$$\text{Nadelerz } (\dot{Pb}\dot{Cu})_3 \dddot{B}i;$$

$$\text{Polybasit } (\dot{Ag}\dot{Cu})_9 \begin{cases} \dddot{S}b \\ \dddot{A}s \end{cases}.$$

Wir haben uns daher hier nur mit den Sauerstoffsalzen mit heteromeren Basen zu beschäftigen.

Die Existenz dieser Salze beruht auf dem Satze: In salzähnlichen Verbindungen können die Basen $\dddot{R}$ durch $3\dot{R}$ und $\ddot{R}$ durch $2\dot{R}$ vertreten werden. Mineralien, deren Grundmischung ursprünglich nur $\dot{R}$ enthielt können $\dddot{R}$ oder $\ddot{R}$ aufnehmen, oder in Verbindungen, die gleichzeitig die Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ oder $\ddot{R}$ und $\ddot{R}$ enthalten, können die Proportionen von $\dot{R}$ zu $\dddot{R}$ oder $\dot{R}$ zu $\ddot{R}$ den grössten Schwankungen unterworfen sein, ohne dass dies einen Einfluss auf die Form dieser Verbindungen ausübt, so lange nur die Proportion der Summe der Sauerstoffatome von $\dot{R} + \dddot{R}$ und $\dot{R} + \ddot{R}$ zu den Sauerstoffatomen der mit diesen Basen verbundenen Säuren ungestört bleibt.

Dieses Gesetz ist von grosser Wichtigkeit für die Beurtheilung der Form und der stöchiometrischen Constitution der Mineralien. Es bringt eine grosse Anzahl von Verbindungen, für die sich bisher keine chemischen Formeln, die nur einigermaassen Anspruch auf Genauigkeit des Ausdrucks hätten machen können, aufstellen liessen, unter

einen allgemeinen Gesichtspunkt und beseitigt zugleich die häufigste Veranlassung zu den so unerfreulichen Streitigkeiten über die Richtigkeit der Analysen.

Bei der Bildung der Formeln salzähnlicher Verbindungen mit heteromeren Basen schreibe man, eben so wie dies bei den heteromeren Schwefelsalzen gebräuchlich ist, die Zeichen der Basen neben einander, umgebe sie mit einer Klammer und versehe sie mit einem Exponenten, welcher die Proportionen der Summe der Sauerstoffatome der Basen zu der der Säure angiebt. So würde z. B. die Formel $(\dot{R}\ddot{R})_1\ddot{S}i$ ein Silicat bezeichnen, in dem sich die Summe der Sauerstoffatome der Basen zu der Anzahl der Sauerstoffatome der Kieselsäure wie 1 : 2 verhält; $(\dot{C}a\ddot{T}i)_3\ddot{S}i$ dagegen, ist die Formel des Titanits, in dem sich die Summe der Sauerstoffatome des Kalks und Titanoxyds zu den Sauerstoffatomen der Kieselsäure, wie 3 : 2 verhält.

Einige interessantere Fälle der Vertretung von $\ddot{R}$ durch $3\dot{R}$ und von $\ddot{R}$ durch $2\dot{R}$ sind folgende;

1. *Homöomorphie von Gadolinit und Euklas.*

Der Gadolinit besitzt nach Scheerer folgende Form:

Monoklinoëdrisch. C 71° 7′; ∞P 115°; P∞ 49°; (P∞) 70° 45′.

Der Euklas dagegen hat nach Naumann folgende Form:

Monoklinoëdrisch. C 71° 7′; ∞P 115°; P∞ 49° 17′; P 105° 49′.

Die Krystalle von Gadolinit und Euklas haben daher ganz gleiche Winkel. Dagegen enthält der Gadolinit, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass die Beryllerde nur 1 Atom Sauerstoff enthalte, gar kein $\ddot{R}$, während der Euklas über 30 p. C. Thonerde enthält. Nimmt man aber an, dass die Thonerde im Euklas Be vertrete, so findet man, dass die Summe der Sauerstoffatome der Basen zu den Sauerstoffatomen der Kieselsäure in beiden Mineralien gleich sei. Man fand nämlich folgende Sauerstoffproportionen:

	Berechnet.		Gefunden.			
	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	
Gadolinit	1	0,70	1	—	0,70	Gadolinit, Hitterö, Scheerer.
do.	1	0,74	1	—	0,74	do. Ytterby, Berlin.
do.	1	0,81	1	—	0,81	do. do. do.
	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	
Euklas	1	0,78	1	1,08	1,63	Euklas, Peru. Berzelius.
do.	1	0,79	1	1,12	1,69	do. do. Mallet.

2. *Homöomorphie von Akmit, Spodumen und Augit.*

Es ist bereits hinreichend bekannt, das Akmit, Spodumen und Augit ganz ähnliche Formen haben. Reiner Augit enthält gar kein $\ddot{\ddot{R}}$; dagegen enthalten Akmit und Spodumen eine grosse Menge von $\ddot{\ddot{R}}$. Nimmt man nun an, dass im Akmit und Spodumen eine gegenseitige Vertretung von $\dot{R}$ und $\ddot{\ddot{R}}$ stattfinde, so zeigen alle diese Mineralien eine gleiche Portion der Summe der Sauerstoffatome von $(\dot{R} + \ddot{\ddot{R}}) : \ddot{S}i$. Wir finden nämlich:

	Berechnet.		Gefunden.			
	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	
Augit	1	1,80—2,30	1	—	1,80—2,30	Thonerdefreie Augite.

	Berechnet.		Gefunden.			
	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	
Spodumen	1	1,81	1	3,28	7,78	Spodumen, Sterling. Brush.
do.	1	1,88	1	3,27	8,04	do. Norwig. Brush.
do.	1	1,99	1	4,08	10,14	do. Utö. Rammelsberg.
do.	1	2,04	1	4,38	11,01	do. Sterling. Rammelsberg.
do.	1	2,17	1	4,14	11,26	do. Utö. Hagen.
Akmit	1	2,19	1	4,16	11,34	Akmit, Norwegen. Strŏm.
do.	1	2,28	1	3,38	10,01	do. Norwegen. Berzelius.

Spodumen und Akmit können also als Augite betrachtet werden, in denen ein grosser Theil von $\dot{R}$ durch $\ddot{\dot{R}}$ vertreten wird. Eine gleiche Bewandniss hat es offenbar auch mit den gewöhnlichen thonerdehaltigen Augiten und Amphibolen.

Die Thonerde vertritt auch in diesen Mineralien $\dot{R}$ und nicht $\ddot{S}i$ und die Schwankungen der Proportion von $(\ddot{\dot{R}}\ddot{\dot{R}}) : \ddot{S}i$ werden, wie später nachgewiesen werden soll, durch Zusammenkrystallisiren von zwei heteromeren Molekülen mit verschiedenem Gehalte von Basis und Säure bewirkt.

3. *Homöomorphie von Mosandrit und Orthit.*

Mosandrit hat nach Greg und Dufrénoy dieselbe Form wie Epidot, also auch wie Orthit. Die Formel des Orthits ist $(\dot{R}\ddot{\dot{R}})_2\ddot{S}i + n\dot{H}$. Nimmt man an, dass $\ddot{T}i$ $2\dot{R}$ vertrete, so erhält der Mosandrit die Formel $(\dot{R}\ddot{T}i)_2\ddot{S}i + \dot{H}$. Im Mosandrit ist also die Proportion der Summe der Sauerstoffatome von $(\dot{R} + \ddot{T}i) : \ddot{S}i = 1 : 1$. Dieselbe Proportion kommt in den Grundmolekülen von Orthit und von Epidot vor, wo sich die Summe der Sauerstoffatome von $(\dot{R} + \ddot{\dot{R}}) : \ddot{S}i$ ebenfalls wie $1 : 1$ verhält. Daher kommt es, dass alle diese Mineralien gleiche Form haben.

4. *Homöomorphie von Keilhauit und Titanit.*

Auf die interessanten Verhältnisse zwischen Form und Mischung von Keilhauit und Titanit haben Forbes und Dana aufmerksam gemacht. Hiernach haben beide Mineralien gleiche Form; dagegen enthält der Keilhauit eine grosse Menge von $\ddot{\dot{R}}$, während der Titanit keine Spur davon enthält. Forbes und Dana nehmen daher an, dass $\ddot{T}i$ im Titanite die Rolle einer Basis spiele und im Keilhauite durch $\ddot{\dot{R}}$ vertreten werde. Dies ist also Heteromerie. In der That lässt sich die Mischung des Titanits durch $(\dot{C}a\ddot{T}i)_2\ddot{S}i$ und die des Kailhauits durch $(\dot{R}\ddot{\dot{R}}\ddot{T}i)_3\ddot{S}i$ ausdrücken. Die Sauerstoffproportionen dieser Mineralien sind nämlich folgende:

I. Tesserale.

1. Bunt-Kupfererz. ($\dot{C}u + n\dot{F}e$).

(Bornit.)

Spaltbar 0. (a) = $\dot{C}u$; (b) = $\dot{F}e$.

			Berechnet. Cu	Fe	S	Gefunden. Cu	Fe	S	
$\frac{1}{4}$	Bornit	(4a + b)	1	0,125	0,625	1	0,111	0,63	Buntkupfererz, Montecastelli. Bechi.
$\frac{1}{2}$	do.	(2a + b)	1	0,25	0,75	1	0,21	0,78	do. Waizkische Grube. Plattner.
	do.	do.	—	—	—	1	0,21	0,81	do. Jemtland. Forbes.
	do.	do.	—	—	—	1	0,25	0,83	do. Coquimbo. Borking.
	do.	do.	—	—	—	1	0,26	0,76	do. Ross-Island. Berthier.
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b)	1	0,33	0,830	1	0,34	0,90	do. Martansberg. Plattner.

2. Kobaltkies. ($\dot{R} + n\dddot{R}$.)

(Carrolit, Kobaltsulphuret.)

Spaltbar $\infty 0 \infty$ unvollkommen; (a) = $\dot{R}$; (b) = $\dddot{R}$. R = (Co, Ni, Cu, Fe.)

			Berechnet. R	S	Gefunden. R	S	
A-Kobaltkies		(a)	1	1	1	1	Kobaltsulphuret, Rojpootanah. Middleton.
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b)	1	1,20	1	1,17	Kobaltkies, Riddarhytta. Hisinger.
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b)	1	1,33	1	1,32	do. Müsen. Ettinghaus.
	do.	do.	—	—	1	1,33	Carrolit, Finksburg. Faber.
	do.	do.	—	—	1	1,32	Kobaltkies, Müsen. Schnabel.
$\frac{2}{1}$	do.	(a + 2b)	1	1,40	1	1,38	do. do. Werneking.

2. Hauyn. $3(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i + \dot{C}a\ddot{\ddot{S}}$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{C}a\ddot{\ddot{S}})$	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{C}a\ddot{\ddot{S}})$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$(\dot{C}a\ddot{\ddot{S}})$	
Hauyn	1	1	0,66	1	0,97	0,59	1	2,98	3,87	2,36	Hauyn, Albaner Geb. Whitney.
do.	—	—	—	1	1,11	0,58	1	3,75	5,93	2,93	do. Niedermending. Varrentrapp.

3. Nosean. $6(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i + \dot{N}a\ddot{\ddot{S}}$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{N}a\ddot{\ddot{S}})$	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{N}a\ddot{\ddot{S}})$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$(\dot{N}a\ddot{\ddot{S}})$	
Nosean	1	1	0,33	1	1,02	0,25	1	2,98	4,04	0,99	Nosean, Laachersee. Whitney.
do.	—	—	—	1	1,02	0,37	1	4,96	6,09	2,20	do. do. Varrentrapp.

4. Analcim. $2(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})\ddot{S}i + \dot{H}$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
Analcim	1	2,0	0,5	1	2,03	0,43	1	2,01	6,13	1,31	Analcim, Monte Catini. Meneghini.
do.	—	—	—	1	2,01	0,49	1	3,39	8,83	2,15	do. Niederkirchen. Riegel.

5. Chloandit. ($RAs_2 + nRAs_3$).

Undeutliche Spaltbarkeit. (a) = RAs_2; (b) = RAs_3. R < Ni.

			Berechnet. R	As	Gefunden. R	As	
A-Chloandit	(a)		1	2	1	1,88	Chloandit, Grosskammsdorf. Rammelsb.
do.	do.		—	—	—	2,07	do. Riechelsdorf. Booth.
½ do.	(2a + b)		1	2,33	1	2,30	do. Allemont. Rammelsberg.
⅔ do.	(3a + 2b)		1	2,40	1	2,40	Stängelkobalt, Schneeberg. Bull.
1 do.	(a + b)		1	2,50	1	2,49	Weissnickelerz, Riechelsdorf. Bull.

II. Tetragonale.

1. Blättertellur. ($RQ + nRQ_2$).

(a) = RQ; (b) = RQ_2. R = (Au, Pb): Q = (Te, Sb, S).

			Berechnet. R	Q	Gefunden. R	Q			
A-Blättertellur	(a)		1	1	1	1,02	Blättertellur,	Nagyag.	Klaproth.
do.	do.		—	—	1	1,04	do.	do.	Brandes.
½ do.	(2a + b)		1	1,33	1	1,36	do.	do.	Berthier.
1 do.	(a + 6b)		1	1,85	1	1,84	do.	do.	Schönlein.

1. Silberkupferglanz. ($\acute{C}u + nAg$).

(a) = $\acute{C}u$; (b) = Ag.

			Berechnet.			Gefunden.					
			Cu	Ag	S	Cu	Ag	S			
$\frac{1}{25}$	Silberkupferglanz	(25a + b)	1	0,02	0,52	1	0,02	0,54	Silberkupferglanz,	Chili.	Domeyko.
$\frac{1}{5}$	do.	(5a + b)	1	0,10	0,60	1	0,10	0,66	do.	do.	do.
$\frac{1}{4}$	do.	(4a + b)	1	0,12	0,61	1	0,12	0,66	do.	do.	do.
$\frac{2}{7}$	do.	(7a + 2b)	1	0,14	0,64	1	0,15	0,66	do.	do.	do.
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b)	1	0,16	0,66	1	0,17	0,72	do.	do.	do.
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b)	1	0,50	1,00	1	0,50	1,01	do.	Rudelstadt.	Sander.
do.	do.	do.	—	—	—	1	0,51	1,02	do.	Altaï.	Stromeyer.

2. Schrifterz. ($RQ + nAuQ_3$).

(Weisstellur)

Homöomorph mit Arsenikkies. (a) = RF; (b) = AuQ_3. R = (Ag, Pb); Q = (Te, Sb).

			Berechnet.			Gefunden.					
			R	Au	Q	R	Au	Q			
$\frac{1}{1}$	Schrifterz	(a + b)	1	1	4	1	1,17	3,88	Weisstellur,	Nagyag.	Peetz.
$\frac{3}{5}$	do.	(3a + 5b)	1	1,66	6	1	1,63	6,45	do.	do.	do.
$\frac{4}{7}$	do.	(4a + 7b)	1	1,75	6,25	1	2,09	6,36	do.	do.	do.
$\frac{2}{1}$	do.	(a + 2b)	1	2,0	7,0	1	2,00	7,00	do.	do.	do.
	do.	do.	—	—	—	1	2,03	7,00	Schrifterz,	Offenbanya.	do.
	do.	do.	—	—	—	1	2,05	7,08	do.	do.	do.

3. Danaït. ($RQ + nRQ_2$).

(Kobaltarsenikkies, Glaukodot.)

Homöomorph mit Arsenikkies. (a) = RQ; (b) = RQ_2, R = (Co, Fe). Q = (As, S).

			Berechnet.		Gefunden.		
			R	Q	R	Q	
$\frac{2}{5}$	Danaït	(5a + 2b)	1	1,57	1	1,59	Danaït, Frankonia. Hayes.
$\frac{3}{4}$	do.	(4a + 3b)	1	1,85	1	1,85	Kobaltarsenikkies, Skutterud. Wöhler.
$\frac{5}{6}$	do.	(6a + 5b)	1	1,90	1	1,90	Glaukodot, Chili. Plattner.
	do.	do.	—	—	1	1,92	Kobaltarsenikkies, Skutterud. Scheerer.

4. Arsenikkies. ($RQ + nRQ_2$.)

(Plinian, Mispickel.)

(a) = FeQ; (b) = FeQ_2. Q = (As, S).

			Berechnet.		Gefunden.		
			Fe	Q	Fe	Q	
$\frac{1}{3}$	Arsenikkies	(3a + b)	1	1,50	1	1,52	Arsenikkies, Andreasberg. Jordan.
	do.	do.	—	—	1	1,53	do. Zwiesel. Vogel.
$\frac{1}{2}$	do.	(2a + b)	1	1,66	1	1,72	do. Sala. Behnke.
$\frac{3}{4}$	do.	(4a + 3b)	1	1,85	1	1,83	do. Merseburg. Baentsch.
$\frac{5}{6}$	do.	(6a + 5b)	1	1,90	1	1,90	do. Freiberg. Stromeyer.
1	do.	(a + b)	1	2,0	1	1,96	do. Rothzeehan. Behnke.
00	do.	do.	—	—	1	2,00	Plinian, St. Gotthardt. Plattner.

(a) = $(R\ddot{R})_2Si$; (b) = $R\dot{H}$.

		Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		$(\dot{R}\ddot{R})$	Si	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	Si	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	Si	$\dot{H}$	
A-Epidot	(a)	1	0,1	—	1	0,95	—	1	0,87	1,79	—	Partschin, Ohlapian. v. Hauer.
$\frac{1}{6}$ do.	(6a + b)	1	0,92	0,08	1	0,96	0,09	1	1,53	2,44	0,24	Epidot, Achmatowsk. Hermann.
do.	do.	—	—	—	1	0,95	0,07	1	1,62	2,49	0,19	do. Bourg d'Oisans. do.
do.	do.	—	—	—	1	0,95	0,06	1	1,74	2,61	0,17	do. Werehneiwinsk. do.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,07	2,78	0,28	do. Schumnaja. do.
do.	do.	—	—	—	1	0,93	0,08	1	2,23	3,01	0,27	do. Guttanen. Scheerer.
do.	do.	—	—	—	1	0,94	0,09	1	2,35	3,13	0,33	do. Arendal. do.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,40	3,08	0,31	do. Locle. Stockar-Escher.
$\frac{1}{4}$ do.	(4a + b)	1	0,89	0,11	1	0,91	0,11	1	1,91	2,64	0.35	do. Arendal. Hermann.
do.	do.	—	—	—	1	0,92	0,12	1	2,01	2,77	0,37	do. Achmatowsk. do.

14. Laumontit. $(\dot{R}\ddot{R})\,\ddot{S}i + \dot{H}$.

(Leonhardit, Caporcianit.)

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{R})$	Si	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	Si	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	Si	$\dot{H}$	
Laumontit	1	2,0	1,0	1	2,04	1,01	1	2,95	8,06	3,99	Laumontit, Phillipsburg. Dufrenoy.
do.	—	—	—	1	1,96	0,91	1	3,03	7,91	3,68	Leonhardit, Schemnitz. v. Babo.
do.	—	—	—	1	1,96	0,84	1	3,09	8,02	3,39	Caporcianit, Monte Catini. Bechi.
do.	—	—	—	1	2,06	1,03	1	3,92	10,16	5,09	Laumontit, Huelgoët. Malaguti.

15. Skolezit. $(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_4\ddot{S}i_3 + 3\dot{H}$.

(Antrimolith, Poonalith, Harringtonit, Mesolith z. Th.)

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
Skolezit	1	1,50	0,75	1	1,42	0,70	1	2,95	5,61	2,75	Harringtonit, Antrim. v. Hauer.
do.	—	—	—	1	1,48	0,74	1	2,97	5,90	2,97	Skolezit, Färöer. Fuchs.
do.	—	—	—	1	1,49	0,75	1	3,09	6,10	3,09	do. Island. Sartorius v. W.
do.	—	—	—	1	1,36	0,77	1	3,24	5,59	3,29	Poonalith, Bombay. Thomson.
do.	—	—	—	1	1,36	0,69	1	4,78	7,89	4,00	do. do. Gmelin.
do.	—	—	—	1	1,33	0,81	1	5,06	8,09	4,88	Antrimolith, Antrim. Thomson.

16. Heulandit. $\dot{2}(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i_3 + 5\dot{H}$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.					
	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$		
Heulandit	1	3,0	1,25	1	3,11	1,26	1	2,95	12,19	4,99	Heulandit, Island.	Damour.
do.	—	—	—	1	2,92	1,21	1	2,98	11,63	4,84	do. do.	Sartorius v. W.
do.	—	—	—	1	2,94	1,38	1	3,98	14,66	6,90	do. do.	Rammelsberg.

17. Petalit. $(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})\,\ddot{S}i_2$.

(Kastor, Zygadit.)

	Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$		
Petalit	1	4,0	1	4,17	1	3,49	18,72	Petalit, Bolton, Smithund.	Brush.
do.	—	—	1	3,74	1	4,10	19,19	do. Utö.	Rammelberg.
do.	—	—	1	3,82	1	5,21	23,74	do. do.	Sartorius v. W.
do.	—	—	1	3,84	1	5,90	26,60	Kastor, Elba.	Plattner.

3. *Salzähnliche Verbindungen mit heteromeren Säuren.*

Salzähnliche Verbindungen mit heteromeren Säuren sind im Ganzen noch seltene Erscheinungen, doch finden sich solche unter den Phosphaten, Vanadinaten, Titanaten und Niobiaten. Ihre stöchiometrische Constitution hat grosse Aehnlichkeit mit der der Doppelsalze; doch unterscheiden sie sich von diesen durch eigenthümliche physikalische und krystallographische Verhältnisse. Doppelsalze sind nämlich chemische Verbindungen von zwei verschiedenen Salzen; Salze mit heteromeren Säuren dagegen Molekular-Aggregate. Krystalle von ächten Doppelsalzen mit Säuren von verschiedener stöchiometrischer Constitution müssen daher in allen Punkten homogen sein und werden auch stets eine andere Form haben als die Salze, aus denen sie entstanden.

Bei den Salzen mit heteromeren Säuren verhält sich dies anders. Diese Salze haben, trotz der verschiedenen stöchiometrischen Constitution der in ihnen enthaltenen Säuren eine gleiche Form, können daher in den verschiedensten Proportionen zusammenkrystallisiren, ohne dass dadurch ihre ursprüngliche Form modificirt würde. Auch bilden sie Krystalle, die nicht homogen zu sein brauchen, sondern stellenweis eine verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen können. Ein auffallendes Beispiel der Art bieten Vanadinit und Pyromorphit dar, die beide nach Rammelsberg, ganz gleiche Form haben, obgleich der Vanadinit aus $3\dot{P}b\ddot{\ddot{V}} + Pb\dot{C}l$, der Pyromorphit dagegen aus $3\dot{P}b\ddot{\ddot{P}} + Pb\dot{C}l$ besteht. Beide Verbindungen können daher zu ganz regelmässig ausgebildeten Krystallen zusammenkrystallisiren. In der That kommen solche Krystalle zu Beresowsk vor, die gewöhnlich aus einem Kerne von Pyromorphit und aus einer Rinde von Vanadinit bestehen.

Ein ähnliches Verhältniss wie zwischen $\ddot{\ddot{V}}$ und $\ddot{\ddot{P}}$ findet auch bei $\ddot{\ddot{N}}b, \ddot{\ddot{T}}a, \ddot{\ddot{W}}$ einerseits und $\ddot{N}b, \ddot{S}n, \ddot{T}i$ andererseits Statt. Wolframsäure, Tantalsäure und niobige Säure können sich gegenseitig vertreten. Deshalb kann man sie als iso-

morph betrachten und annehmen, dass in allen diesen Säuren 2 Atome Metall mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sind. Ein gleicher Fall findet zwischen Titansäure, Zinnsäure und Niobsäure Statt, die alle aus einem Atome Metall und zwei Atomen Sauerstoff bestehen. Aber trotz dem, dass die Säuren beider Gruppen verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen, bilden dieselben Salze, die gleiche Form haben und sich gegenseitig vertreten können. So besteht der Perowskit z. B. aus $\dot{C}a\ddot{T}i$ und krystallisirt tesseral. Die Form und Zusammensetzung dieses Minerals sind offenbar das Vorbild für Pyrochlor, Mikrolith und Pyrrhit, nur wird in diesen Mineralien ein Theil der Titansäure durch Niobsäure vertreten. Aber ausser diesen tritt im Pyrochlor auch noch niobige Säure auf, ohne dass dieses einen Einfluss auf die Form ausübt. Es folgt hieraus, dass die niobige Säure heteromer mit Niobsäure sein müsse. Endlich nimmt der Fluopyrochlor von Miask auch noch NaFl auf. Da aber dieses ebenfalls tesseral krystallisirt, ausserdem auch als accessorisches Molekül betrachtet werden kann, so übt es keinen Einfluss auf die Form des Pyrochlors aus. Aus dem Perowskit = $\dot{C}a\ddot{T}i$, kann also durch isomorphe und heteromere Vertretung Fluo-

Pyrochlor = $3(\dot{R}\ddot{\ddot{N}}b) + \dot{R}\left\{\begin{matrix}\ddot{N}b\\ \ddot{T}i\end{matrix}\right\} + NaFl$ entstehen, ohne

dass dies Einfluss auf die Form ausübt. Beim Hydro-Pyrochlor von Brevig wird NaFl durch $\dot{H}$ vertreten. Pyrrhit und Mikrolith dagegen sollen weder Wasser noch Fluornatrium enthalten, was beweisen würde, dass diese beiden Substanzen nicht wesentlich zur Mischung des Grund-Moleküls der Pyrochlor-Gruppe gehören, sondern als accessorische Moleküle zu betrachten sind.

Ganz ähnlich wie Perowskit und Pyrochlor verhalten sich Wolfram, Polymignit, Mengit, Polykras, Samarskit und Columbit. Alle diese Mineralien haben gleiche Form, enthalten aber Säuren von verschiedener stöchiometrischer Constitution. Polymignit und Mengit sollen nach Berzelius und G. Rose als Säure nur Titansäure enthalten, der Wolfram enthält Wolframsäure; Polykras, Samarskit und

Columbit dagegen enthalten niobige Säure, Tantalsäure und Niobsäure in wechselnden Verhältnissen. Die Formeln von Wolfram, Samarskit und Columbit sind:

$$\text{Wolfram} = \dot{R}\ddot{\ddot{W}};$$

$$\text{Samarskit} = \dot{R}_2\ddot{N}b + \dot{R}_3\ddot{\ddot{N}}b_2;$$

$$\text{Columbit von Bodenmais} = 2\dot{R}\ddot{N}b + 3\dot{R}_2\begin{cases}\ddot{\ddot{N}}b_3\\ \ddot{\ddot{T}}a_3\end{cases};$$

$$\text{Columbit von Middletown} = 4\dot{R}\ddot{N}b + 3\dot{R}_2\ddot{\ddot{N}}b_3.$$

Ausserdem giebt es noch eine Gruppe von Mineralien mit heteromeren Säuren, die in der Form des Aeschynits krystallisiren. Diese sind, ausser Aeschynit, Wöhlerit und Euxenit.

Die Formel des Aeschynits ist: $(\dot{R}\ddot{\ddot{N}}b + \dot{R}\begin{cases}\ddot{N}b\\ \ddot{T}i\end{cases}) + \ddot{\ddot{C}}e\ddot{T}i_3$.

Der Euxenit enthält: $(\dot{Y}, \dot{U}, \dot{C}e, \ddot{\ddot{A}}l, \ddot{\ddot{N}}b, \ddot{N}b, \ddot{T}i)$. Hier tritt also statt Ceroxyd Thonerde auf.

Der Wöhlerit dagegen enthält: (Zr, Ca, Na, $\ddot{\ddot{N}}$b, Nb, Si).

Hier wird Titansäure durch Kieselsäure vertreten.

4. Heteromere Salze mit verschiedener Proportion von Basis und Säure.

Salzähnliche Verbindungen enthalten häufig bei gleichen oder isomorphen Bestandtheilen verschiedene Proportionen von Basis und Säure, ohne dass diese Verschiedenheit einen Einfluss auf die Form ausübt. Es sind dies heteromere Salze, die durch Zusammenkrystallisiren zweier salzähnlicher Verbindungen von gleicher Form und verschiedener stöchiometrischer Constitution entstehen. Bezeichnet man das Salz mit der grössten Menge Basis mit **a** und das mit der grössten Menge von Säure mit b, so erhält man Reihen, deren Glieder alle eine Zusammensetzung besitzen, die der allgemeinen Formel $a + nb$ entspricht.

Es giebt heteromere Schwefelsalze und heteromere Sauerstoffsalze.

1. *Heteromere Schwefelsalze.*

Unter den Schwefelsalzen findet sich eine grosse Gruppe, deren Glieder alle eine nahe gleiche Form, aber eine sehr schwankende Mischung haben. Diese Gruppe wird gebildet durch:

Binnit (Steroklas, Arsenomelan);
Freieslebenit (Schilfglaserz);
Jamesonit (Heteromorphit, Federerz, Boulangerit);
Zinkenit und
Chiavatit.

Am ausgebildetsten ist die Form dieser Mineralien bei Binnit und beim Freieslebenit.

Binnit ist nach Descloizeaux rhombisch, mit dem Axenverhältnisse 0,6006 : 1 : 0,6004. ∞P 118° 1′; $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ 127° 10′.

Die Form des Freieslebenits wird theils als rhombisch, theils als monoklinoëdrisch angegeben. Hier wurde angenommen, dass sie rhombisch sei, mit dem Axenverhältnisse von 0,5867 : 1 : 0,6178. ∞P 119° 12′; $\infty \breve{P}2$ 80° 52′.

Beim Zinkenit beträgt das Axenverhältniss: 0,5696 : 1 : 0,5976. ∞P 120° 39′; $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$ 150° 36′.

Beim Chiavatit findet sich $\bar{P}\infty$ 86°; $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ 126°.

Beim Jamesonit ist $\infty \breve{P}2$ 78° 40′.

Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist: $(\dot{R}_3\dddot{Q} + n\dot{R}\dddot{Q})$. (a) $= \dot{R}_3\dddot{Q}$; (b) $= \dot{R}\dddot{Q}$. Beim Binnit ist $\dddot{Q} = \dddot{As}$; beim Freieslebenit, Jamesonit und Zinkenit ist $\dddot{Q} = \dddot{Sb}$; und beim Chiavatit ist $\dddot{Q} = \dddot{Bi}$. $\dot{R}$ besteht bei diesen Mineralien gewöhnlich aus $\dot{Pb}$; doch wird es namentlich im Freieslebenit durch viel $\dot{Ag}$ vertreten.

Die Proportionen von R : Q : S ist nun in allen diesen Mineralien folgende:

	Berechnet.			Gefunden.			
	R	Q	S	R	Q	S	
(a)	1	0,66	2,00	1	0,66	1,85	Boulangerit, Bottino. Bechi.
do.	—	—	—	1	0,67	1,96	Heteromorphit, Wolfsberg. Rammelsberg.
do.	—	—	—	1	0,67	1,96	Boulangerit, Moliéres. Boulanger.
(6a+b)	1	0,73	2,10	1	0,71	2,09	do. Nertschinsk. Bromeis.
do.	—	—	—	1	0,71	2,19	do. Nasofjeld. Thaulow.
do.	—	—	—	1	0,75	2,23	do. Wolfsberg. Zinken.
(3a+b)	1	0,80	2,20	1	0,79	2,17	Heteromorphit, Wolfsberg. Rammelsberg.
do.	—	—	—	1	0,80	2,20	Freieslebenit, Santa Clara. Escosura.
do.	—	—	—	1	0,83	2,20	Nadelförm. Jamesonit, Toscana. Bechi.
(2a+b)	1	0,86	2,28	1	0,86	2,28	Freieslebenit, Freiberg. Wöhler.
do.	—	—	—	1	0,87	2,15	Federerz, Bottino. Bechi.
do.	—	—	—	1	0,88	2,01	Jamesonit, Arany-Ida. Löwe.
do.	—	—	—	1	0,92	2,36	Federerz, Bottino. Bechi.
(a+b	1	1,00	2,50	1	1,0	2,50	Chiavatit, Chiavato. Peru.
(a+2b)	1	1,20	2,80	1	1,11	2,89	Jamesonit, Cornwall. H. Rose.
(a+3b)	1	1,33	3,00	1	1,25	3,12	Binnit, Binnenthal. Uhrlaub.
do.	—	—	—	1	1,33	2,93	do. do. do.
(a+4b)	1	1,43	3,14	1	1,45	3,08	do. do. Sartorius v. W.
do.	—	—	—	1	1,46	3,29	do. do. do.
(a+9b)	1	1,66	3,50	1	1,68	3,50	do. do. do.

2. *Heteromere Sauerstoffsalze.*

Die heteromeren Sauerstoffsalze können eingetheilt werden in Salze mit den Basen $\dot{R}$, $\ddot{\dot{R}}$ und $(\dot{R}\,\ddot{\dot{R}})$.

a) Heteromere Salze mit den Basen $\dot{R}$.

Heteromere Salze mit den Basen $\dot{R}$ sind folgende:

1. Zirkon.

Tetragonal. P 84° 20′. $\dot{Z}r_2\ddot{S}i$.

2. Auerbachit.

Tetragonal. P 86° 30′. $\dot{Z}r_4\ddot{S}i_3$.

3. Xenotim.

(Ytterspath.)

Tetragonal. P 82° $(\dot{Y}_5\ddot{\dot{P}} + n\dot{Y}_5\ddot{\dot{P}}_2)$.

			Berechnet.		Gefunden.		
			$\dot{Y}$	$\ddot{\dot{P}}$	$\dot{Y}$	$\ddot{\dot{P}}$	
$\frac{1}{2}$	Xenotim	(2a + b)	1	1,33	1	1,32	Ytterspath, Hitteroë. Scheerer.
	do.	do.	—	—	1	1,31	Ytterspath, Hitteröe. Zschau.
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b)	1	1,40	1	1,40	Ytterspath, Clarkville. Smith.
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b)	1	1,50	1	1,50	Ytterspath, Hitteröe, Berzelius.

4. Zwieselit.

Rhombisch. ∞P 129° $(\dot{R}_5\ddot{\dot{P}} + n\dot{R}_5\ddot{\dot{P}}_2) + x\dot{F}l$. $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}n)$.

				Berechnet.		Gefunden.		
				$\dot{R}$	$\ddot{\dot{P}}$	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{P}}$	
$\frac{1}{5}$	Zwieselit	(5a + b)	+ 6 p. C. $\dot{F}l$	1	1,16	1	1,17	Zwieselit, Zwiesel. Rammelsb.
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b)	+ 3,18 p. C. $\dot{F}l$	1	1,40	1	1,44	Zwieselit, Zwiesel. Fuchs.

5. Triphyllin.

(Perowskin, Tetraphyllin, Triplit.)

Rhombisch. ∞R 128—134°. Wahrscheinlich homöomorph mit Zwieselit. ($\dot{R}_3\ddot{\dot{P}} + n\dot{R}_3\ddot{\dot{P}}_2$). $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mn}, \dot{Li})$.

		Berechnet.		Gefunden.				
		$\dot{R}$	$\ddot{\dot{P}}$	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{P}}$			
⅓	Triphyllin (3a + b)	1	1,25	1	1,26	Triphyllin,	Bodenmais.	Behr.
⅔	do. (3a + 2b)	1	1,40	1	1,41	Perowskin,	Finnland.	Berzelius.
½	do. (a + b)	1	1,50	1	1,46	Triphyllin,	Bodenmais.	Rammelsberg.
⅔	do. (a + 2b)	1	1,66	1	1,69	do.	do.	Fuchs.
	B-Triphyllin (b)	1	2,0	1	2,02	do.	Norwich.	Craw.
	do. do.	1	—	1	2,05	do.	do.	Mallet.

6. Monazit.

Monoklinoëdrisch. C 77. ∞P 94° 35′; P∞ 52° 6′; (P∞) 91° 40′. ($\dot{R}_3\ddot{\dot{P}} + n\dot{R}_3\ddot{\dot{P}}_2$). $\dot{R} = (\dot{Ce}, \dot{La})$.

		Berechnet.		Gefunden.				
		$\dot{R}$	$\ddot{\dot{P}}$	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{P}}$			
	A-Monazit (a)	1	1	1	0,93	Monazit,	Ilmengebirge.	Hermann.
⅙	do. (6a + b)	1	1,14	1	1,14	do.	do.	do.
½	do. (a + b)	1	1,50	1	1,54	do.	do.	do.

7. Wagnerit.

Monoklinoëdrisch. C 63° 25′; ∞P 95° 25′; P∞ 71° 53′ $(\dot{M}g_5\ddot{\ddot{P}} + n\dot{M}g_5\ddot{\ddot{P}}_2) + x\dot{F}l$.

			Berechnet.		Gefunden.				
			$\dot{M}g$	$\ddot{\ddot{P}}$	$\dot{M}g$	$\ddot{\ddot{P}}$			
$\frac{1}{2}$	Wagnerit	(6a + b) + 9,3 p. C. Fl	1	1,14	1	1,13	Wagnerit,	Werfen.	Rammelsberg.
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b) + 9,8 „ Fl	1	1,25	1	1,20	do.	do.	Fuchs.

8. Yttrotantalit.

In eingewachsenen Körnern und unförmlichen Massen.

$\dot{R}_3\ddot{\ddot{Q}} + n\dot{R}_3\ddot{\ddot{Q}}_2$. $\dot{R} = (\dot{Y}, \dot{F}e, \dot{U})$; $\ddot{\ddot{Q}} = (\ddot{\ddot{T}}a, \ddot{\ddot{W}})$.

			Berechnet.		Gefunden.				
			$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{Q}}$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{Q}}$			
$\frac{1}{6}$	Yttrotantalit	(6a + b)	1	1,14	1	1,16	Schwarzer Yttrotantalit,	Ytterby.	Berzelius.
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b)	1	1,25	1	1,26	do.	do.	H. Rose.
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b)	1	1,50	1	1,46	Gelber do.	do.	Berzelius.
	B-Yttrotantalit	(b)	1	2,0	1	1,90	Schwarzer do.	do.	do.

b) Heteromere Salze mit den Basen $\ddot{\dot{R}}$.

Hierher gehört eine trimorphe Gruppe von Verbindungen der heteromeren Moleküle $\ddot{\dot{R}}_4\ddot{S}i_3 + n\ddot{\dot{R}}_2\ddot{S}i_3$. Sie besteht aus:

Staurolith
Andalusit und
Disthen (Cyanit, Sillimanit).

Auf die Schwankungen der Mischung dieser Mineralien ist bereits vielfältig aufmerksam gemacht worden, wesshalb dieselben als hinreichend bekannt vorausgesetzt werden können.

c) Heteromere Salze mit den Basen $(\dot{R}\ddot{\dot{R}})$.

Die zu dieser Abtheilung gehörenden Mineralien besitzen die besondere Eigenthümlichkeit, dass bei ihnen nicht allein die Proportion der Summe der Säuerstoffatome der Basen zu der der Säure, sondern dass auch die Proportion der Sauerstoffatome von $\dot{R} : \ddot{\dot{R}}$ schwanken können. Die Stöchiometrie giebt also in keiner Beziehung einen Anhalt zur Beurtheilung der innern Natur dieser Mineralien. Nur die Form kann hier als sichere Führerin dienen. Aber leider finden sich gerade in dieser Abtheilung eine grosse Menge von Mineralien, namentlich talk-, glimmer- und chlorit-ähnliche vor, bei denen auch die Form häufig im Stiche lässt, da sie häufig entweder gar nicht oder doch nicht hinreichend deutlich ausgebildet ist, um Messungen zu erlauben. Hier bietet nun die Heteromerie, unterstützt durch ein sorgfältiges Studium der optischen Eigenschaften, der Spaltungsrichtungen, wo möglich auch der ebenen Winkel, ein Hülfsmittel dar, um einige Ordnung in dieses Chaos zu bringen. Wenn nämlich die Mischung heteromerer Mineralien mit den Basen $(\dot{R}\ddot{\dot{R}})$ bei gleicher qualitativer Zusammensetzung, gleichem optischen Verhalten und gleichen Spaltungsrichtungen durch a und b ausgedrückt wird, so darf man annehmen, dass Mineralien von gleichen Bestandtheilen und gleichen Eigen-

haften, deren Mischung durch a + nb ausgedrückt wer-
en kann, zu derselben Mineralgruppe gehören, folglich
uch gleiche Form, wie a und b, haben werden. Enthalten
olche Mineralien noch ausserdem Krystallwasser, so bietet
uch die Proportion der Summe der Sauerstoffatome von
R + R̈) zu der Anzahl der Sauerstoffatome von Ḣ ein
Hülfsmittel zur Eintheilung dar, da diese Proportion bei
Mineralien von gleicher Form gleich bleibt. Nur wenn
as Wasser als accessorisches Molekül oder als einfach
der drittel basisches Wasser auftritt, finden Ausnahmen
on dieser Regel statt, die sich aber durch besondere
Kriterien erkennen lassen.

Mineralien, die als heteromere Salze mit den Basen
RR̈) betrachtet werden können, sind folgende:

1. Wernerit.

a) Krystallisirter Wernerit.

(Sarkolith, Mejonit, Stroganowit, Nuttolith, Eckebergit, Couzeranit, Dipyr.)

Tetragonal. C 0,4401. P 63° 48′. 2P 102° 54′. Spaltbar ∞P∞ und ∞P. $((\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i)$.

$\dot{R} < (\dot{C}a, \dot{N}a)$.

			Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
			$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
A-Skapolith	(a)		1	1	1	1,02	1	1,14	2,19	Sarkolith, Vesuv. Scacchi.
do.	do.		—	—	1	1,03	1	2,25	3,35	Mejonit, do. Gmelin.
$\frac{1}{3}$ do.	(3a + b)		1	1,143	1	1,16	1	1,92	3,41	Nuttolith, Bolton. Gerh. vom Rath.
$\frac{1}{2}$ do.	(2a + b)		1	1,20	1	1,20	1	1,80	3,36	Skapolith, Arendal. do.
$\frac{2}{3}$ do.	(3a + 2b)		1	1,25	1	1,27	1	2,05	3,88	Stroganowit, Sludenka. Hermann.
$\frac{1}{1}$ do.	(a + b)		1	1,33	1	1,33	1	2,19	4,27	Skapolith, Bolton. Wolf.
$\frac{4}{3}$ do.	(3a + 4b)		1	1,40	1	1,41	1	1,94	4,17	do. Hirvensalo. Wolf.
$\frac{3}{2}$ do.	(2a + 3b)		1	1,43	1	1,44	1	2,61	5,20	Nuttolith, Diana. Hermann.
$\frac{2}{1}$ do.	(a + 2b)		1	1,50	1	1,54	1	2,49	5,38	Eckebergit, Hesselkula. do.
do.	do.		—	—	1	1,54	1	1,92	4,52	Couzeranit, Pyrenäen. Dufrenoy.
$\frac{3}{1}$ do.	(a + 3b)		1	1,60	1	1,61	1	2,00	4,84	Wernerit, Gouverneur. Gerhardt.
do.	do.		—	—	1	1,57	1	3,03	6,33	do. Pargas. v. Nordenskiöld.
$\frac{6}{1}$ do.	(a + 6b)		1	1,75	1	1,75	1	2,28	5,75	Dipyr, Mauléon. Delesse.
$\frac{12}{1}$ do.	(a + 12b)		1	1,86	1	1,86	1	2,21	5,98	Wernerit, Bolton. Hermann.

b) Dichter Skapolith oder Saussurit.
(Saussurit, Glaukolith).

Derb und dicht.

		Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
		$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
A-Saussurit	(a)	1	1	1	1,02	1	2,07	3,13	Saussurit, Corsika. Boulanger.
$\frac{1}{6}$ do.	(6a + b)	1	1,07	1	1,07	1	1,93	3,15	do. Mont-Genièvre. do.
$\frac{1}{4}$ do.	(3a + b)	1	1,14	1	1,16	1	2,55	4,14	do. Genfersee. Saussure.
$\frac{1}{3}$ do.	(3a + 2b)	1	1,25	1	1,25	1	2,19	4,04	Glaukolith, Baikalsee. Gerhardt.
$\frac{1}{2}$ do.	(a + b)	1	1,33	1	1,33	1	2,24	4,33	Saussurit, Genfersee. Klaproth.
$\frac{2}{3}$ do.	(2a + 3b)	1	1,43	1	1,43	1	2,31	4,74	Glaukolith, Baikalsee. Bergmann.
do.	do.	—	—	1	1,42	1	2,42	4,88	do. do. Giwartowsky.

2. Zweiaxiger Glimmer.

(Phlogopit, Fuchsit, Lepidolith, Kaliglimmer.)

Rhombisch mit monoklinoëdrischer Ausbildung der Pyramiden. ∞P 120°; $3P$ 68° 5′, 122° 50′, 146° 13′ (MK). Optisch zweiaxig. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach der Basis. $((\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i) + xFl.$

$\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{L}i, \dot{K})$.

	Berechnet.	Gefunden.		Gefunden.			
	$(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$		
A	Glimmer (a) + 0,95 p. C. Fl.	1	1,0	1	0,96	1	0,54	1,49	Phlogopit, St. Laurence, C. Hraw.
$\frac{1}{3}$	do. (3a + b) + 0,53 „ „	1	1,14	1	1,12	1	12,40	15,14	Kaliglimmer, Utö. H. Rose.
$\frac{1}{2}$	do. (2a + b) + 1,03 „ „	1	1,20	1	1,20	1	13,35	17,27	do. Fahlun. do.
$\frac{2}{3}$	do. (3a + 2b) + 1,0 „ „	1	1,25	1	1,24	1	12,50	16,80	do. Broddbo. do.
$\frac{1}{1}$	do. (a + b) + 1,33 „ „	1	1,33	1	1,33	1	5,90	9,20	do. Rammelsberg.
$\frac{1}{1}$	do. (a + b) + 3,26 „ „	—	—	1	1,35	1	5,67	9,01	Lepidolith, Roczena. Gmelin.
$\frac{3}{4}$	do. (3a + 4b) + 1,94 „ „	1	1,33	1	1,44	1	2,74	5,42	do. Ural. Turner.
$\frac{2}{1}$	do. (a + 2b) + 0,35 „ „	1	1,50	1	1,46	1	1,63	3,84	Fuchsit, Zillerthal. Schafhäutl.
	do. (a + 2b) + 7,47 „ „	—	—	1	1,50	1	2,60	5,41	Lepidolith, Zinnwald. Rammelsb.
$\frac{3}{1}$	do. (a + 3b) — — —	1	1,60	1	1,56	1	2,70	5,78	Nakrit, Alpen. Vauquelin.
$\frac{9}{2}$	do. (2a + 9b) + 7,12 „ „	1	1,69	1	1,69	1	4,44	9,13	Lepidolith, Roczena. Rammelsb.

3. Pyroxen.

(Hypersthen, Augit, Salit, Amphibol.)

Monoklinoëdrisch . C 72—75°. ∞P 86—88°, ∞P2 123° 30′—125° 50′. $(\dot{R}\ddot{\mathbb{R}})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{\mathbb{R}})_2\ddot{S}i_2$; $\ddot{\mathbb{R}} = (\ddot{A}l, \ddot{F}e)$; $\dot{R} = (\dot{M}n, \dot{F}e, \dot{M}g, \dot{C}a, \dot{L}i, \dot{N}a)$.

a) Hypersthen.

(Paulit, Akmit, Spodumen.)

∞P 87°. Spaltbar ∞P∞ sehr vollkommen, ∞P deutlich, (∞P∞) unvollkommen.

			Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
			$(\dot{R}\ddot{\mathbb{R}})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{\mathbb{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\mathbb{R}}$	$\ddot{S}i$	
1/5	Hypersthen	(5a + 3b)	1	1,75	1	1,76	1	0,13	1,99	Hypersthen, Quebek. Hunt.
2/5	do.	(3a + 2b)	1	1,80	1	1,80	1	0,04	1,88	do. Schlesien. Gerhardt.
4/5	do.	(5a + 4b)	1	1,88	1	1,86	1	0,01	1,88	do. Labrador. Damour.
	do.	do.	—	—	1	1,88	1	3,37	8,04	Spodumen, Norwich. Brusch.
1/1	do.	(a + b)	1	2,00	1	1,99	1	4,08	10,14	do. Utö. Rammelsberg.
4/3	do.	(3a + 4b)	1	2,14	1	2,15	1	—	2,15	Hypersthen, Skyöe. Mair.
	do.	do.	—	—	1	2,17	1	4,14	11,26	Spodumen, Utö. Hagen.
	do.	do.	—	—	1	2,19	1	4,16	11,34	Akmit, Norwegen. Ström.
5/3	do.	(3a + 5b)	1	2,25	1	2,28	1	3,38	10,01	do. do. Berzelius.

b) Augit.

(Rhodonit, Fowlerit, Jeffersonit, Hedenbergit, Bustamit, Diopsid, Fassaït, Pyrgom, Breislakit, Eustatit.)

Spaltbar ∞P vollkommen.

			Bercchnet.		Gefunden.			Gefunden.		
			$\dot{R}\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
½	Augit	(2a+b)	1	1,66	1	1,66	1	0,16	1,92	Augit, Ternuay. Delesse.
⅘	do.	(5a+4b)	1	1,88	1	1,87	1	0,006	1,89	Fassaït, Fassathal. Wackenroder.
	do.	do.	—	—	1	1,88	1	—	1,88	Diopsid, Achmatowsk. Hermann.
	do.	do.	—	—	1	1,88	1	0,08	2,03	Eustatit, Mähren. v. Hauer.
	do.	do.	—	—	1	1,90	1	—	1,90	Rhodonit, Algier. Ebelmen.
	do.	do.	—	—	1	1,90	1	—	1,90	Fowlerit, Franklin. Rammelsberg.
	do.	do.	—	—	1	1,94	1	0,07	2,08	Jeffersonit, Stirling. Hermann.
1	do.	(a+b)	1	2,0	1	1,97	1	—	1,97	Hedenbergit, Tunaberg. H. Rose.
	do.	do.	—	—	1	2,00	1	—	2,00	Diopsid, Brasilien. Kussin.
	do.	do.	—	—	1	2,05	1	—	2,05	Bustamit, Mexico. Dumas.
⅘	do.	(4a+5b)	1	2,11	1	2,10	1	—	2,10	Augit, Delekarlien. H. Rose.
⅔	do.	(3a+5b)	1	2,25	1	2,23	1	0,013	2,26	Diopsid, Tjötten. G. Frolle-Wachtmeister.
	do.	do.	—	—	1	2,26	1	—	2,26	do. Mussa-Alpe. Laugier.

c) Salit.

∞P 87°. Spaltbarkeit oP vollkommen, ∞P deutlich.

			Berechnet.		Gefunden.			Gefunden.		
			$\dot{R}\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
1	Salit	(a+b)	1	2,0	1	1,99	1	0,006	2,01	Salit, Sala. H. Rose.

d) Amphibol.

(Danemorit, Arfvedsonit, Aegyrin, Carinthin, Pargasit. Uralit, Basaltische Hornblende, Grammatit, Strahlstein, Nordenskiöldit, Tremolit, Raphilit.)

Spaltbar $\infty P2$ vollkommen, $\infty P\infty$ und $(\infty P\infty)$ undeutlich.

			Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
			$\dot{R}\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	
A-	Amphibol	(a)	1	1,0	1	0,96	1	0,84	1,78	Hornblende, Norwegen, Scheerer.
	do.	do.	—	—	1	1,03	1	0,71	1,77	do. Bilin. Hermann.
$\frac{1}{7}$	do.	(7a + b)	1	1,22	1	1,24	1	0,52	1,89	do. Lindbo. Hisinger.
$\frac{1}{6}$	do.	(6a + b)	1	1,28	1	1,27	1	0,43	1,82	Pargasit, Pargas. Bonsdorf.
	do.	do.	—	—	1	1,27	1	0,50	1,91	Grammatit, Aker. do.
$\frac{1}{5}$	do.	(5a + b)	1	1,33	1	1,33	1	0,52	2,03	Hornblende, Nora. Klaproth.
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b)	1	1,50	1	1,50	1	0,26	1,90	do. Fahlun. Hisinger.
$\frac{2}{3}$	do.	(3a + 2b)	1	1,80	1	1,78	1	0,13	2,02	Aegyrin, Brevig. Plantamour.
	do.	do.	—	—	1	1,81	1	0,03	1,87	Uralit, Neurode. Gerhardt.
$\frac{3}{4}$	do.	(4a + 3b)	1	1,86	1	1,91	1	0,17	2,27	do. Ural. Kudernatsch.
$\frac{1}{1}$	do.	(a + b)	1	2,0	1	2,07	1	0,05	2,18	Grammatit, Pensylvanien. Seybert.
$\frac{4}{4}$	do.	(4a + 5b)	1	2,11	1	2,11	1	0,04	2,20	do. Cziklowa. Beudant.
$\frac{3}{2}$	do.	(2a + 3b)	1	2,22	1	2,23	1	—	2,23	do. Gulsjöe. Bonsdorf.
$\frac{5}{3}$	do.	(3a + 5b)	1	2,25	1	2,27	1	0,014	2,31	do. Fahlun. do.
	do.	do.	—	—	1	2,28	1	—	2,28	Tremolit, St. Gotthardt. Damour.
$\frac{2}{1}$	do.	(a + 2b)	1	2,33	1	2,34	1	—	2,34	Grammatit, Taberg. Bonsdorf.

4. Chlorit.

a) Krystallisirter Chlorit.

(Cronstedtit, Owenit, Thuringit, Kämmererit, Ripidolith, Klinochlor, Leuchtenbergit, Pennin, Helminth, Vermiculit, Pyrosklerit.)

Monoklinoëdrisch. C 62° 51′; ∞P 125° 37′; P∞ 41° 4′; P 121° 24′.

$(\dot{R}\ddot{\dddot{R}})_4\ddot{S}i + 2\dot{H} + n(\dot{R}\ddot{\dddot{R}})_2\ddot{S}i + \dot{H}$. $\ddot{\dddot{R}} = (\ddot{A}l, \ddot{F}e, \ddot{C}r)$; $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{M}g)$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.					
	$(\dot{R}\ddot{\dddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{\dddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{\dddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$		
(2a + b)	1	0,60	0,50	1	0,56	0,50	1	1,79	1,58	1,41	Thuringit, Saalfeldt.	Smith.
do.	—	—	—	1	0,60	0,45	1	1,50	1,51	1,14	Owenit, Potomak.	do.
do.	—	—	—	1	0,60	0,47	1	1,36	1,43	1,12	do. do.	Genth.
do.	—	—	—	1	0,59	0,49	1	1,22	1,33	1,10	Cronstedtit, Przbram.	Steinmann.
do.	—	—	—	1	0,59	0,46	1	1,11	1,26	0,97	Ripidolith, St. Gotthardt.	Varrentrapp.
do.	—	—	—	1	0,63	0,40	1	0,96	1,22	0,78	do. Danemora.	Erdmann.
(5a + 6b)	1	0,68	0,50	1	0,66	0,43	1	0,84	1,20	0,79	Chlorit, Steyermark.	v. Hauer.
do.	—	—	—	1	0,68	0,47	1	0,57	1,08	0,74	Weisser Chlorit, Ural.	Hermann.
(3a + 4b)	1	0,70	0,50	1	0,70	0,46	1	0,54	1,09	0,73	Klinochlor, Achmatowsk.	v. Kobell.
do.	—	—	—	1	0,70	0,50	1	0,54	1,09	0,77	do. do.	Varrentrapp.
(a + 2b)	1	0,75	0,50	1	0,73	0,46	1	0,59	1,16	0,74	Chlorit, Mauléon.	Délesse.
do.	—	—	—	1	0,75	0,50	1	0,60	1,21	0,80	Leuchtenbergit, Ural.	Hermann.
do.	—	—	—	1	0,75	0,50	1	0,72	1,30	0,87	Kämmererit, do.	do.
do.	—	—	—	1	0,74	0,40	1	0,65	1,22	0,66	Chlorit, Schwarzenstein.	Brüel.
(a + 9b)	1	0,90	0,50	1	0,91	0,43	1	0,58	1,44	0,69	Vermiculit, Milburg.	Crossley.
do.	—	—	—	1	0,95	0,50	1	0,50	1,43	0,78	Pyrosklerit, Elba.	v. Kobell.

b) Dichter Chlorit.

(Rhodochrom, Steatit, Pseudophit.)

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
(a)	1	0,50	0,50	1	0,54	0,49	1	0,97	1,08	0,97	Steatit, Ural. Hermann.
(a + 5b)	1	0,86	0,50	1	0,86	0,58	1	0,56	1,35	0,95	do. Svuarum, Rammelsberg.
do.	—	—	—	1	0,86	0,50	1	0,51	1,30	0,80	Pseudophit, Mähren. v. Hauer.
do.	—	—	—	1	0,85	0,50	1	0,50	1,27	0,75	Rhodochrom, Ural. Hermann.

5. Metachlorit.

(Delessit, Stilpnomelan, Thermophyllit.)

Monoklinoëdrisch. $((\dot{R}\ddot{R})_3\ddot{S}i + 2\dot{H} + n3(\dot{R}\ddot{R})\ddot{S}i + 2\dot{H})$. $\ddot{R} = (\ddot{A}l, \ddot{F}e)$; $\dot{R} = (\dot{M}g, \dot{F}e)$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden,				
	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
(a)	1	0,66	0,66	1	0,67	0,66	1	0,72	1,16	1,15	Metachlorit, Harz. List.
(4a + b)	1	0,93	0,66	1	0,94	0,62	1	0,89	1,71	1,17	Delessit, Planitz. Delesse.
(a + b)	1	1,33	0,66	1	1,32	0,69	1	0,20	1,59	0,83	Thermophyllit, Finnland. Hermann.
(a + 4b)	1	1,73	0,66	1	1,75	0,60	1	0,22	2,15	0,74	Stilpnomelan, Weilburg. Sieger.
(b)	1	2,00	0,66	1	2,02	0,66	1	0,30	2,60	0,86	do. Zuckmantel. Rammelsb.
do.	—	—	—	1	2,07	0,72	1	0,31	2,72	0,95	do. do. do.

6. Margarit.

(Masonit, Perlglimmer, Emerylith, Corundelith, Diphanit, Euphyllit, Gilbertit.)

Monoklinoëdrisch. $((\dot{R}\ddot{R})_6\ddot{S}i + \dot{H} + n3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H})$. $\ddot{R} = (\ddot{A}l, \ddot{F}e)$; $\dot{R} = (\dot{F}e, \dot{C}a)$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
(2a + b)	1	0,55	0,166	1	0,53	0,10(?)	1	7,08	4,33	0,80(?)	Perlglimmer, Pfitsch. Heintz.
(3a + 2b)	1	0,60	0,166	1	0,61	0,16	1	6,09	4,38	1,13	do. Sterzing. Hermann.
do.	—	—	—	1	0,59	0,17	1	6,94	4,74	1,38	Emerylith, Aston. Crowe.
(a + b)	1	0,66	0,166	1	0,66	0,19	1	1,99	1,98	0,59	Masonit, Rhode Island. Whitney.
(3a + 4b)	1	0,71	0,166	1	0,71	0,19	1	4,32	3,77	1,02	Diphanit, Ural. Jewreinoff.
(a + 2b)	1	0,77	0,166	1	0,76	0,18	1	4,39	4,15	0,98	Masonit, Rhode Island. Hermann.
(2a + 5b)	1	0,80	0,166	1	0,79	0,17	1	15,67	13,25	2,84	Euphyllit, Unionville. Crooke.
(b)	1	1	0,166	1	1,11	0,17	1	8,6	10,7	1,70	Gilbertit, St. Austle. Lehunt.

7. Monoklinoëdrischer Feldspath.

(Adular, Amazonenstein, Loxoclas, Ryakolith, Sanidin, Weissigit.)

C 65° 47′; ∞P 118° 59′; P∞ 63° 53′; P 126° 15′. $((\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_3)$. $\dot{R} < \dot{K}$.

	Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
(3a + b)	1	1,50	1	1,45	1	3,38	6,39	Ryakolith, Vesuv. G. Rose.
(a + 3b)	1	2,50	1	2,47	1	2,64	9,00	Loxoklas, Hammond. Plattner.
(b)	1	3,00	1	2,94	1	3,36	12,82	Sanidin, Vesuv. G. Rose.
do.	—	—	1	2,97	1	2,72	11,07	Amazonenstein, Miask. do.
do.	—	—	1	2.98	1	3.07	12.13	Orthoklas, Baveno. Abich.

8. Triklinoëdrischer Feldspath.

a) Mit rechts geneigter Basis.

(Anorthit, Cyklopit, Labrador, Hyposklerit, Chesterlith, Indianit, Amphodelit, Lepolith, Thjorsauit, Latrobit, Barsowit.)

$\infty'P : \infty P'$ 120—121°; $0P : \infty\breve{P}\infty$ 93—95°. $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_3$. $\dot{R} < \dot{C}a$.

	Berechnet:		Gefunden.		Gefunden.			
	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
(a)	1	1	1	0,98	1	1,91	2,87	Cyklopit, Catania. Sartorius v. W.
do.	—	—	1	1,02	1	2,85	3,93	Anorthit, Somma. Abich.
do.	—	—	1	0,99	1	3,03	4,00	Lepolith, Lajo. Hermann.
do.	—	—	1	1,01	1	3,29	4,37	Indianit, Karnadic. Laugier.
(24a + b)	1	1,08	1	1,07	1	3,27	4,58	Latrobit, Insel Amitok. Gmelin.
do.	—	—	1	1,08	1	3,07	4,41	Amphodelit, Lojo. v. Nordenskiöld.
(12a + b)	1	1,15	1	1,15	1	2,83	4,43	Thjorsauit, Island. Forchhammer.
(7a + b)	1	1,25	1	1,25	1	3,40	5,05	Barsowit, Barsowka. Varrentrapp.
(3a + b)	1	1,50	1	1,46	1	3,15	6,06	Labrador, Egersund. Svanberg.
(5a + 2b)	1	1,57	1	1,58	1	2,75	5,95	do. Aetna. Abich.
(7a + 3b)	1	1,60	1	1,60	1	3,15	6,66	do. Morea. Delesse.
(2a + b)	1	1,66	1	1,67	1	3,06	6,79	do. Kieff. Segeth.
(a + b)	1	2,0	1	1,91	1	2,08	5,90	Hyposklerit, Arendal. Hermann.
(a + 6b)	1	2,72	1	2,61	1	1,91	7,83	Chesterlith, Bodenmais. Kerndt.
do.	—	—	1	2,72	1	2,06	8,33	do. Chester Cty. Erni.

b) Mit links geneigter Basis.

(Albit, Periklin, Oligoklas, Andesin, Bytownit, Saccharit, Prehnitoïd.)

$\infty P : \infty P'$ 120—121°; $0P : \infty \breve{P} \infty$ 93—95°. $(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i_3$. $\dot{R} <$ Na.

Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
(7a + b)	1	1,25	1	1,26	1	3,23	5,84	Bytownit, Canada. Thomson.
(3a + 2b)	1	1,80	1	1,84	1	1,98	5,49	Prehnitoid, Wexiö. Blomstrand.
(a + b)	1	2,00	1	1,96	1	3,02	7,91	Andesin, Cordilleren. Abich.
do.	—	—	1	2,02	1	2,90	8,07	Saccharit, Frankenstein. Glocker.
(3a + 4b)	1	2,14	1	2,13	1	2,97	8,48	Oligoklas, Tweedestrand. Scheerer.
(3a + 5b)	1	2,25	1	2,24	1	2,94	8,86	do. Baden. Kerndt.
(a + 3b)	1	2,50	1	2,45	1	2,81	9,36	do. Tamela. Nordenskiöld.
(b)	1	1,90	1	2,96	1	2,77	11,16	Albit, Kräbinsk. Abich.

5. Ueber die verschiedenen Rollen, welche das Wasser in den Mineralien spielt.

Das Wasser kann sehr verschiedene Rollen in den Mineralien spielen, wesshalb man namentlich unterscheiden muss:

1. Hygroskopisches Wasser;
2. Krystallwasser;
3. Einfach-basisches Wasser;
4. Drittel-basisches Wasser und
5. Accessorisches Wasser.

1. *Mineralien mit hygroskopischem Wasser.*

Poröse Körper können Wasser aufnehmen und mit einer gewissen Kraft festhalten. Dasselbe muss natürlich auch bei porösen Mineralien stattfinden. Um zu erkennen, ob Mineralien hygroskopisches Wasser enthalten, muss man sie fein zerreiben, um die Poren zu zerstören, und das Pulver über Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur so lange austrocknen lassen, als es noch an Gewicht verliert. Dieser Gewichtsverlust entspricht dann dem im Minerale enthalten gewesenen hygroskopischen Wasser. In einigen seltenen Fällen kann hierbei allerdings auch Krystallwasser entweichen, namentlich bei manchen Salzen, und bei Laumontit. Man erkennt dies aber daran, dass die Krystalle solcher Mineralien beim Aufbewahren im trocknen Raume trübe werden, und dass dabei ihre stöchiometrische Constitution gestört wird.

2. *Mineralien mit Krystallwasser.*

Viele Mineralien, namentlich salzähnliche und Zeolithe, enthalten Krystallwasser, d. h. sie sind chemische Verbindungen von wasserfreien Körpern mit Wasser. Die Krystallwasser enthaltenden Mineralien werden dadurch charakterisirt, dass die wasserhaltigen Verbindungen eine andere Form haben, als die wasserfreien, und dass auch dieselben Verbindungen, bei Aufnahme von verschiedenen

Mengen Wasser, mit dem wechselnden Wassergehalte auch verschiedene Formen annehmen.

3. *Mineralien mit einfach-basischem Wasser.*

Das Molekül $\dot{R}$ kann durch sein Aequivalent Wasser vertreten werden, ohne dass dadurch die Form gestört wird. Solche Vertretung findet namentlich bei den künstlich erzeugten Verbindungen der Arseniksäure und Phosphorsäure mit verschiedenen Basen häufig statt. Aber auch unter den Mineralien kommt eine Gruppe von Verbindungen vor, welche einfach-basisches Wasser enthalten. Die Glieder dieser Gruppe haben alle die Form des Chrysoberylls; daher kann man annehmen, dass in ihnen das Wasser Beryllerde vertrete. Die zu dieser Gruppe gehörenden Mineralien sind:

Chrysoberyll	$= \dot{B}e\ddot{A}l.$	Rhombisch;	0,4699 : 1 : 0,5825.
Diaspor	$= \dot{H}\ddot{A}l.$	do.	0,4673 : 1 : 0,5925.
Göthit	$= \dot{H}\ddot{F}e.$	do.	0,4592 : 1 : 0,6068.
Manganit	$= \dot{H}\ddot{M}n.$	do.	0,4741 : 1 : 0,0453.

4. *Mineralien mit drittel-basischem Wasser.*

Auf den Umstand, dass 1 Atom Wasser 3 Atome Talkerde vertreten könne, ohne dass dadurch eine Formänderung der Verbindungen herbeigeführt wird, hat Scheerer aufmerksam gemacht und darauf die Theorie der polymeren Isomorphie gegründet.

Scheerer bezeichnet das drittel-basische Wasser dadurch, dass er das Wasserzeichen $\dot{H}$ mit einer Klammer umgiebt und neben die Basen setzt. Die Formel des Serpentins wäre demnach $(\dot{R}(\dot{H}))_2\ddot{S}i$; d. h. die durch 3 dividirten Sauerstoffatome des Wassers zu den Sauerstoffatomen von $\dot{R}$ addirt, geben eine Summe, die sich zu den Sauerstoffatomen der Kieselsäure wie 2 : 2 verhält.

Nach der Scheerer'schen Theorie wurde auch hier angenommen, dass folgende Mineralien drittel-basisches Wasser enthalten.

1. Serpentin. $(\dot{R}(\dot{H}))_2\ddot{S}i$.

Homöomorph mit Chrysolith = $\dot{R}_2\ddot{S}i$.

Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
$(\dot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}\ddot{\dot{R}}(\dot{H})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{\dot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
1	1	1	0,96	1	1,16	0,61	Krystallin. Serpentin, Snarum. Scheerer.
—	—	1	0,97	1	1,17	0,59	do. do. Ural. Iwanoff.
—	—	1	0,96	1	1,23	0,82	Blättr. Marmolith, Blandfort. Shepard.
—	—	1	1,00	1	1,25	0,78	Kryst. Serpentin, See Auschkul. Hermann.
—	—	1	1,05	1	1,27	0,61	do. do. Snarum. Scheerer.
—	—	1	1,04	1	1,20	0,71	Blättr. Marmolith, Hoboken. Gareth.
—	—	1	1,09	1	1,42	0,89	do. do. Barchills. Vanuxem.

2. Pinite. $(\dot{R}\ddot{\dot{R}}(\dot{H}))_8\ddot{S}i_5$.

(Aspasiolith, Gieseckit.)

Homöomorph mit Cordierit = $(\dot{R}\ddot{\dot{R}})_8\ddot{S}i_5$.

Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.				
$(\dot{R}\ddot{\dot{R}}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{\dot{R}}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
1	1,25	1	1,21	1	2,26	4,39	1,09	Gieseckit, Grönland. v. Hauer.
—	—	1	1,25	1	3,0	5,30	0,70	Pinit, Penig. Rammelsberg.
—	—	1	1,26	1	4,16	7,20	1,65	Aspasiolith, Krageröe. Scheerer.
—	—	1	1,22	1	4,21	7,06	1,70	Pinit, Aue. Rammelsberg.
—	—	1	1,17	1	5,25	8,0	1,75	do. St. Pardoux. do.
—	—	1	1,23	1	7,7	11,60	2,10	Gieseckit, Grönland. Stromeyer.

3. Margarodit $(\dot{R}\ddot{\ddot{R}}(\dot{H}))_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{\ddot{R}}(\dot{H}))\ddot{S}i)$.

(Talcit, Sericit, Damourit, Pyrophyllit, Dysintribit, Agalmatolith.)

Homöomorph mit zweiaxigem Glimmer $= ((\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})\ddot{S}i)$.

		$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}}(\dot{H}))\ddot{S}i$		$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}}(\dot{H}))\ddot{S}i$		$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
A-Margarodit	(a)	1	1,0	1	1,03	1	8,40	10,6	2,54	Talcit, Wicklow. Tennant.
$\frac{1}{6}$	do. (6a + b)	1	1,07	1	1,08	1	7,27	9,72	1,99	Margarodit, Litschfield. Brush.
$\frac{1}{3}$	do. (3a + b)	1	1,14	1	1,15	1	6,94	9,87	1,81	do. Monroe. do.
	do. do.	—	—	1	1,15	1	6,22	9,01	1,84	do. Leinsterberg. Hougton.
$\frac{1}{2}$	do. (2a + b)	1	1,20	1	1,20	1	6,0	9,0	1,50	Sericit, Taunus. List.
$\frac{1}{1}$	do. (a + b)	1	1,33	1	1,33	1	9,34	14,87	2,50	Damourit, Pontivy. Delesse.
$\frac{4}{3}$	do. (3a + 4b)	1	1,40	1	1,41	1	3,36	6,73	7,20	Agalmatolith, Schemnitz. Karafiat.
$\frac{2}{1}$	do. (a + 3b)	1	1,60	1	1,57	1	10,20	19,10	2,72	do. China. Klaproth.
$\frac{12}{1}$	do. (a + 12b)	1	1,86	1	1,88	1	9,21	19,40	3,22	Pyrophyllit, Pyschminsk, Hermann.

4. Pyroxenoïde. $((\dot{R}\ddot{\underline{R}}(\dot{\underline{H}}))_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{\underline{R}}(\dot{\underline{H}}))_2\ddot{S}i_2)$.

Homöomorph mit Pyroxen (Amphibol) $= ((\dot{R}\ddot{\underline{R}})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{\underline{R}})_2\ddot{S}i_2)$.

A. Krystallisirte Pyroxenoïde.

a) Diallag.

(Bronzit, Pitkärantit, Traversellit, Smaragdit.)

C 72^0; ∞P 86^0. Spaltbar $\infty P\infty$ vollkommen. ∞P und $(\infty P\infty)$ undeutlich.

		Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.				
		$(\dot{R}\ddot{\underline{R}}(\dot{\underline{H}}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{\underline{R}}(\dot{\underline{H}}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\underline{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{\underline{H}}$	
$\frac{1}{2}$	Diallag (2a + b)	1	1,66	1	1,64	1	0,13	1,97	0,21	Diallag, Frauenstein. Regnault.
$\frac{2}{3}$	do. (5a + 3b)	1	1,75	1	1,74	1	0,04	1,90	0,16	do. Achmatowsk. Hermann.
$\frac{3}{4}$	do. (3a + 2b)	1	1,80	1	1,79	1	0,02	1,96	0,21	Pitkärantit, Pitkäranta. Scheerer.
$\frac{4}{5}$	do. (4a + 3b)	1	1,85	1	1,84	1	0,06	0,02	0,11	Bronzit, Ultenthal. Regnault.
	do. do.	—	—	1	1,85	1	0,08	2,08	0,11	Diallag, Prato Köhler.
$\frac{4}{5}$	do. (5a + 4b)	1	1,88	1	1,88	1	—	1,98	0,14	Bronzit, Gulsen. Regnault.
	do. do.	—	—	1	1,92	1	0,05	2,18	0,26	Traversellit, Traversella. Scheerer.

b) Anthophyllit.

(Commingtonit.)

$\infty P2$ 125—126°. Spaltbar $\infty P\infty$, $\infty P2$ und $(\infty P\infty)$.

			Berechnet.		Gefunden.			Gefunden.			
			$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{1}$	Anthophyllit	(a+b)	1	2,0	1	1,93	1	0,11	2,30	0,24	Anthophyllit, Perth. Thomson.
$\frac{4}{4}$	do.	(4a+4b)	1	2,11	1	2,11	1	0,04	2,28	0,23	Commingtonit, Commington. Brush.
$\frac{3}{3}$	do.	(3a+4b)	1	2,14	1	2,15	1	—	2,23	1,11	Anthophyllit, Kongsberg. Vopelius.
$\frac{2}{2}$	do.	(2a+3b)	1	2,22	1	2,22	1	0,07	3,22	1,14	do. New-York. Thomson.

c) Talk.

(Talkoïd.)

$\infty P2$ 125° 50′ (Scheerer). Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Richtung, weniger deutlich nach einigen andern, noch nicht mit Sicherheit bestimmten Richtungen.

			Berechnet.		Gefunden.			Gefunden.			
			$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
$\frac{3}{3}$	Talk	(5a+3b)	1	1,75	1	1,78	1	0,205	2,41	0,44	Talk, Fahlun. Scheerer.
$\frac{1}{1}$	do.	(a+b)	1	2,00	1	2,09	1	0,062	2,46	0,34	do. St. Gotthardt. do.
$\frac{4}{4}$	do.	(3a+4b)	1	2,14	1	2,15	1	0,017	2,45	0,36	do. Tyrol. do.
$\frac{2}{2}$	do.	(2a+3b)	1	2,22	1	2,22	1	0,012	2,50	0,33	do. Wallis. do.
$\frac{5}{5}$	do.	(3a+5b)	1	2,25	1	2,26	1	—	2,51	0,32	do. Tyrol.

Theils gerad- und parallelfasrig, theils krumm- und untereinanderlaufendfasrig.

		Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.				
		$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
Asbest	(a + b)	1	2,0	1	2,03	1	—	2,14	0,15	Asbest, Tyrol, Scheerer.
do.	do.	—	—	1	2,03	1	—	2,13	0,15	Bergkork, Tyrol. do.
do.	(3a + 4b)	1	2,14	1	2,16	1	0,029	2,36	0,18	Asbestartiger Talk, do.
do.	(2a + 3b)	1	2,22	1	2,21	1	—	2,57	0,48	Krokydolith, Oranje-River. Stromeyer.
do.	(2a + 2b)	1	2,33	1	2,38	1	—	2,59	0,34	do. do. do.

C. Dichte Pyroxenoïde.

(Nephrit, Speckstein, Meerschaum, Neolith.)

Derb und dicht.

	Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
(5a + b)	1	1,33	1	1,30	1	0,39	2,01	0,45	Dunkler Neolith, Eisenach. Scheerer.
(4a + b)	1	1,40	1	1,39	1	0,36	2,11	0,46	do. do. do. do.
(3a + b)	1	1,50	1	1,48	1	0,25	1,99	0,26	Lichter do. Arendal. do.
(a + b)	1	2,0	1	1,97	1	0,02	2,12	0,16	Nephrit, Türkei. do.
(4a + 5b)	1	2,11	1	2,11	1	0,04	2,48	0,40	Topfstein, Zöblitz. do.
(3a + 5b)	1	2,25	1	2,25	1	—	2,84	0,47	Meerschaum, Türkei. do.
do.	do.	do.	1	2,26	1	—	2,51	0,33	Speckstein, China. do.
(a + 2b)	1	2,33	1	2,33	1	—	2,94	0,79	Meerschaum, Griechenland. do.

5. Pyrallolith $((\dot{R}(\dot{H}))_2\ddot{S}i + n(\dot{R}(\dot{H}))_2\ddot{S}i_3)$.

Homöomorph mit Babingtonit $= \dot{R}_2\ddot{S}i + 3\dot{R}_2\ddot{S}i_3$; Pajsbergit $= 4\dot{R}_2\ddot{S}i + 3\dot{R}_2\ddot{S}i_3$ und Danburit $= (\dot{R}\ddot{B})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\ddot{B})_2\ddot{S}i_3$.

	Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
	$(\dot{R}\ddot{B})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{B})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{B}$	$\ddot{S}i$	
(a)	1	1	1	0,97	1	2,87	3,76	Danburit, Danbury. Smith u. Brush.
(3a + b)	1	1,50	1	1,51	1	0,59	2,41	do. do. Erni.
	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$		$\ddot{S}i$	
(4a + 3b)	1	1,85	1	1,88	1		1,88	Pajsbergit, Filipstadt. Igelström.
(a + 3b)	1	2,50	1	2,43	1		2,43	Babingtonit, Arendal. Arppe.
	$(\dot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
(a + 3b)	1	2,50	1	2,48	1	2,71	0,28	Pyrallolith, Pargas. Nordenskiöld.

6. Lindsayit. $(\dot{R}\dddot{R}(\dot{H}))_2\ddot{S}i$.

(Wilsonit.)

Homöomorph mit Anorthit $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i$.

Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
$(\dot{R}\dddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\dddot{R}(\dot{H}))$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$

Es giebt allerdings unter den Chemikern und Mineralogen noch eine grosse Partei, welche die Krystalle mehrerer der vorstehend angeführten Mineralien nicht für ächt sondern für pseudomorph hält. Dagegen könnte aber bemerkt werden, dass hier gesetzliche Beziehungen zwischen Form und Mischung und constante Sauerstoff-Proportionen zwischen Basis und Säure nachgewiesen wurden. Solche gesetzliche Beziehungen fehlen natürlich zwischen wirklichen Pseudomorphosen und den Krystallen, aus denen sie durch Zersetzung ihrer ursprünglichen Mischung entstanden, gänzlich. Selbst wenn man annehmen wollte, dass obige Mineralien dadurch entstanden wären, dass durch Einwirkung von Wasser auf die ursprünglichen Mineralien $\dot{R}$ weggeführt und dagegen für drei Atome $\dot{R}$ ein Atom Wasser aufgenommen worden wäre; so würde eine solche Erklärung für viele Fälle nicht ausreichen. So besteht z. B. bei Lindsayit $\dot{R}$ vorwaltend aus Talkerde, während im Lepolithe, von dem der eine Pseudomorphose sein soll, R vorwaltend aus Kalkerde besteht. Beim Pinit findet ein ähnliches Verhältniss statt, indem in diesem Minerale $\dot{R}$ vorwaltend aus Kali besteht, während im Cordierite, aus den der Pinit entstanden sein soll, $\dot{R}$ vorwaltend aus Talkerde und Eisenoxydul besteht. Man müsste also annehmen, dass der Zersetzungsprocess so weit gegangen wäre, dass die ursprünglichen Basen dieser Mineralien vollständig ausgewaschen und dagegen ganz andere in Verbindung mit Wasser an ihrer Stelle abgelagert worden wären, und dass ein solcher Process vor sich gegangen wäre, ohne dass die Festigkeit der Krystalle darunter gelitten hätte. Viel ungezwungener und viel besser im Einklange mit ihrem ganzen Habitus ist es, die Krystalle obiger Mineralien für primitiv zu halten und die Gleichheit ihrer Form mit der von wasserfreien Mineralien durch die Scheerer'sche Theorie zu erklären. Auch das beobachtete Zusammenkrystallisiren von Cordierit und Pinit und von Serpentin mit Chrysolith steht dieser Ansicht nicht entgegen, sondern beruht auf dem Umstande, dass

Krystalle nicht blos aus normalen und isomorphen, sondern auch aus heteromeren Molekülen entstehen können.

5. *Mineralien mit accessorischem Wasser.*

Endlich giebt es noch eine Gruppe von wasserhaltigen Mineralien, die das Wasser im Zustande der accessorischen Moleküle enthalten, d. h. in denen das Wasser eingelagert ist in die Zwischenräume der Grundmoleküle, also nicht, wie beim hygroskopischen Wasser, in die Zwischenräume der Poren.

Das accessorische Wasser übt gar keinen Einfluss auf die Grundmoleküle aus, weder auf ihre Form, noch auf ihre Mischung. Solche wasserhaltige Mineralien haben daher stets dieselbe Form, wie die wasserfreien Grundmoleküle, auch ist ihr Wassergehalt gewöhnlich sehr schwankend. Dabei halten sie aber das Wasser oft mit grosser Kraft fest, und kann dasselbe niemals durch Zerreiben der Mineralien und Austrocknen über Schwefelsäure entfernt werden. Viele solcher Mineralien lassen das Wasser sogar nur sehr unvollständig in der durch Weingeistlampen erzeugten Glühhitze fahren und verlieren dasselbe erst vollständig in starkem Kohlenfeuer.

Mineralien mit accessorischem Wasser sind folgende:

Malacon $= 3\dot{Z}r_2\ddot{S}i + \dot{H}$ homöomorph mit Zirkon $= \dot{Z}r_2\ddot{S}i$.

Tachyaphaltit $= 2\left\{\begin{matrix}\dot{Z}r_4\\ \dot{T}h_4\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_3 + 5\dot{H}$ homöomorph mit Auerbachit $= \dot{Z}r_4\ddot{S}i_3$.

$\frac{1}{6}$ Vesuvian $= 6(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$;
$\frac{2}{3}$ do. $= 9(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$;
$\frac{1}{4}$ do. $= 4(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$;
} homöomorph mit A-Vesuvian $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i$.

Eukamptit $= 2(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$;
Voigtit $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$;
} homöomorph mit Biotit $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i$.

Villarsit $= 2\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{H}$ homöomorph mit Chrysolith $= \dot{R}_2\ddot{S}i$.

Esmarkit Iberit	$= (\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_3\ddot{S}i_5 + 2\dot{H}$	homöomorph mit Cordierit $= (\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_3\ddot{S}i_5$.
Groppit Ottrelit Gigantolith	$= 2(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_3\ddot{S}i_5 + 4\dot{H}$	
Fahlunit	$= (\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_3\ddot{S}i_5 + 4\dot{H}$	
Cerin	$= 6(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i + \dot{H}$	homöomorph mit Allanit $= (\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i$.
Orthit	$= 3(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i + \dot{H}$	

5. Ueber Mineralien mit accessorischen Molekülen.

Die Krystalle werden durch Grundmoleküle von bestimmter Form gebildet, die sich symetrisch neben einander lagern. Die Form der Grundmoleküle oder die Art ihrer Lagerung ist aber häufig der Art, dass sie den Raum nicht vollständig ausfüllen. Es bleiben daher zwischen den Grundmolekülen Zwischenräume, in die sich andere Körper, die nicht wesentlich zur Mischung der Grundmoleküle gehören, ablagern können. Solche Körper können daher eine ganz andere Zusammensetzung, sogar eine ganz andere Form, als die Grundmoleküle haben, ohne dass dieses einen Einfluss auf die Form der Krystalle, die blos durch die Grundmoleküle bedingt wird, ausübt. Es sind diess die accessorischen Moleküle. Wir haben bereits gesehen, dass sehr häufig Wasser als accessorisches Molekül auftritt. Aber ausser dem Wasser lassen sich noch eine grosse Menge anderer Stoffe nachweisen, die in Mineralien als accessorische Moleküle vorkommen. Charakteristisch für die accessorischen Moleküle ist es, dass ihre Masse stets viel geringer ist, als die der Grundmoleküle, und dass auch die Proportion ihres chemischen Aequivalentes zu der der Grundmoleküle gewöhnlich grossen Schwankungen unterworfen ist. Es sind diess Erscheinungen, die mit der Theorie der accessorischen Moleküle ganz gut im Einklange stehen, denn der Raum zwischen den Grundmolekülen wird stets kleiner sein als der Raum, den die Masse der Grundmoleküle einnimmt. Auch ist keine Nothwendigkeit vorhanden, dass diese Zwischenräume stets vollständig ausgefüllt sein müssen, da sie häufig sogar ganz leer sein können, wodurch Schwankungen in der

Proportion der accessorischen Moleküle entstehen. Endlich kann auch die Form der accessorischen Moleküle ganz verschieden sein von der der Grundmoleküle, da sie nicht wesentlich zur Architektur der Krystalle gehören, sondern ähnlich dem Cemente zwischen den Bausteinen, in die Zwischenräume der Grundmoleküle eingelagert sind.

Mineralien mit accessorischen Molekülen sind folgende:

Helvin $= 3\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}n$

Schorlamit $= 6(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{C}a\dot{T}i_2$

Sodalith $= 6(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{N}a\dot{C}l$

Hauyn $= 3(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{C}a\dddot{S}$

Nosean $= 6(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{N}a\dddot{S}$

} homöomorph mit Granat $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i$.

Gyrolith $= \dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H} + \dot{C}a\ddot{S}i$

$\frac{1}{4}$ Apophyllit $= 4(\dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H}) + \dot{K}\ddot{S}i_3$

$\frac{2}{9}$ Apophyllit $= 9(\dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H}) + 2\dot{K}\ddot{S}i_3$

Xylochlor $= 5((\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H}) + \dot{K}\ddot{S}i_3$

} homöomorph mit A-Apophyllit $= \dot{C}a_2\ddot{S}i_3 + 4\dot{H}$.

Cancrinit $= (\dot{R}\dddot{R})_7\ddot{S}i_4 + \dot{C}a\ddot{C} + \dot{H}$ homöomorph mit Nephelin $= (R\dddot{R})_7\ddot{S}i_4$.

Ledererit $= 3(\dot{R}\dddot{R})\ddot{S}i + \dot{H} + \dot{C}a_3\ddot{\ddot{P}}$ homöomorph mit Chabasit $= (\dot{R}\dddot{R})\ddot{S}i + n\dot{H}$.

$\frac{1}{9}$ Humit $= 9\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}g_3Mg\dddot{F}l$;

$\frac{1}{6}$ Humit $= 6\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}g_3Mg\dddot{F}l$;

$\frac{1}{5}$ Humit $= 5\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}g_3Mg\dddot{F}l$;

Chondrodit $= 3\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{M}gMg\dddot{F}l$;

} homöomorph mit Chrysolith $= \dot{R}_2\ddot{S}i$.

Stellit $= 4\dot{C}a\ddot{S}i + \dot{M}g\ddot{S}i_2 + \dot{H}$;

Pectolith $= 4\dot{C}a\ddot{S}i + \dot{N}a\ddot{S}i + \dot{H}$;

} homöomorph mit Wollastonit $= \dot{C}a\ddot{S}i$.

$\frac{1}{8}$ Epidot $= 8(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{R}\dot{H}$;

$\frac{1}{6}$ Epidot $= 6(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{R}\dot{H}$;

$\frac{1}{4}$ Epidot $= 4(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{R}\dot{H}$;

} homöomorph mit A-Epidot $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i$.

Porcellanspath $= 3(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i_3 + N\dot{a}\dot{C}l$

Hyalophan $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i_2 + \dot{B}a\dddot{S}$

} homöomorph mit monoklinoëdrischem Feldspath $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + n(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i_2$.

XLIII.

Ueber die Verbindbarkeit metallischer Superoxyde mit Säuren.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel.)

Bei meinen Untersuchungen über die verschiedenen Zustände des chemisch gebundenen Sauerstoffs habe ich mich vielfach mit den metallischen Superoxyden beschäftigt und eine Reihe von Thatsachen ermittelt, deren nähere Kenntniss für die Chemiker nicht ohne Interesse sein dürfte.

Essigsaures Bleisuperoxyd. Schüttelt man in der Kälte concentrirte Essigsäure mit einer hinreichenden Menge fein geschlemmter Mennige etwa 15 Minuten zusammen und filtrirt man dann das Gemenge ab. so wird, ohne dass sich Bleisuperoxyd ausgeschieden, eine klare Flüssigkeit erhalten, welche gegen 9 p. C. Mennige gelöst enthält. Aus dieser anfänglich süsslichsauren, hintennach eigenthümlich stechend schmeckenden Lösung tritt allmählich braunes Superoxyd aus, und zwar um so früher und reichlicher, je stärker die Essigsäure mit Mennige beladen worden. Aber auch eine und dieselbe Lösung zerfällt langsamer oder rascher in sich ausscheidendes Superoxyd und gelöst bleibendes Bleiacetat, je nach der obwaltenden Temperatur: in der Kälte ungleich langsamer als bei erhöhter Temperatur, in der Siedhitze sehr rasch, während bei etwa 18^0 unter Null die Verbindung beständig ist. Verdünnung mit Wasser wirkt wie Wärme.

Lässt man unter lebhaftem Umrühren in eine frisch bereitete Mennigelösung so lange verdünnte Schwefelsäure tröpfeln, bis eine abfiltrirte Probe weder mit dieser Säure noch mit Mennigelösung sich mehr trübt, und trennt man hierauf durch Filtration das entstandene Bleisulfat, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die nichts anderes

als in Essigsäure gelöstes Bleisuperoxyd ist, und aus welcher letzteres mit Kali, Ammoniak u. s. w. sich fällen lässt. Aber auch das reine gelöste essigsaure Bleisuperoxyd zeigt keine Beständigkeit, indem sich aus demselben auch bei gewöhnlicher Temperatur Superoxyd abscheidet; bis jedoch alles PbO_2 unter diesen Umständen ausgeschieden ist, können Tage vergehen, während bei der Siedhitze die Zersetzung sehr rasch erfolgt und bei 18^0 unter Null gar nicht eintritt. Ich bemerke hier, dass wie die Wärme und das Wasser, auch die Anwesenheit von freier Schwefelsäure oder Salpetersäure in unserer Lösung ein rasches Zerfallen des essigsauren Bleisuperoxydes verursacht, wogegen die Gegenwart von Phosphorsäure das Austreten des braunen Bleioxydes verhindert. (S. weiter unten.)

Da das Bleisuperoxyd in Essigsäure sich nicht auflöst, von dieser Säure aber die Mennige ziemlich reichlich aufgenommen wird, so könnte es scheinen, als ob das rothe Bleioxyd als solches mit der Essigsäure eine lösliche Verbindung einginge. Folgende Gründe sprechen jedoch gegen eine solche Annahme und machen es gewiss, dass die Mennigelösung ein Gemeng von essigsaurem Bleioxyd und essigsaurem Bleisuperoxyd ist. Wäre in besagter Lösung die Mennige noch als solche vorhanden, so müsste aus jener durch Kali u. s. w. auch wieder Mennige gefällt werden können. Nun wird allerdings aus der Mennigelösung durch Kali u. s. w. eine gelbrothe Materie niedergeschlagen, welche sich jedoch durchaus wie ein Gemeng von Bleioxyd und Superoxyd verhält. Die Mennige für sich allein bläut nämlich weder die Guajaktinctur noch den jodkaliumhaltigen Stärkekleister, während diess das freie Bleisuperoxyd oder auch ein inniges Gemeng desselben mit Oxyd wohl thut. Der in erwähnter Weise aus der Mennigelösung erhaltene Niederschlag bläut aber die Guajaktinctur und den Jokaliumkleister, woraus erhellt, dass in der gelbrothen Materie Oxyd und Superoxyd nicht wie in der Mennige chemisch verbunden, sondern nur gemengt sind. Zu erwähnen ist hier auch noch, dass besagtes Oxydgemenge in kalter concentrirter Essigsäure vollständig löslich ist und damit eine Flüssigkeit liefert, wieder

völlig gleich der Mennigelösung. Die Thatsache, dass mittelst Schwefelsäure die Mennigelösung von ihrem Oxydgehalt gänzlich sich befreien lässt, so dass die rückständige Flüssigkeit nur noch essigsaures Bleisuperoxyd enthält, zeigt deutlich, dass die Löslichkeit des letztern in Essigsäure nicht durch das mit ihm vergesellschaftete Bleioxyd bedingt wird. Hiezu kommt noch die weitere Thatsache, dass aus der Mennigelösung das Bleisuperoxyd wie aus der reinen essigsauren Superoxydlösung freiwillig sich abscheidet.

Aus den angeführten Thatsachen darf man daher wohl schliessen, dass beim Auflösen der Mennige in Essigsäure die in ersterer Substanz chemisch mit einander verbundenen Oxyde sich trennen und in der entstandenen Lösung essigsaures Bleioxyd und essigsaures Bleisuperoxyd neben einander vorhanden sind.

Warum sich das gewöhnliche Bleisuperoxyd in Essigsäure nicht auflöst, während das mit Bleioxyd in der Mennige verbundene gleiche Superoxyd diess thut und warum das einmal mit Essigsäure vergesellschaftete Superoxyd allmählich von ihr wieder sich abtrennt, sind Fragen, welche ich nicht beantworten kann. Nur das geht aus den vorliegenden Thatsachen hervor, dass das Bleisuperoxyd in zwei Zuständen existiren kann: in einem Zustande, in welchem es mit Essigsäure verbindbar ist, und in einem andern, in welchem es eine solche Verbindung nicht eingehen kann. Ein ähnliches verschiedenartiges Verhalten zeigen auch noch andere Oxyde, wie z. B. Zinnoxyd, welches je nach seiner Darstellungsweise in Salpetersäure entweder löslich oder das Gegentheil ist.

Bei weitem das Interessanteste an der Mennigelösung und dem essigsauren Bleisuperoxyd ist jedoch das oxydirende Vermögen dieser Flüssigkeiten, welches demjenigen des freien ozonisirten Sauerstoffes gleich kommt, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Die Indigotinctur wird von beiden Flüssigkeiten schon in der Kälte eben so rasch wie durch ozonisirten Sauerstoff, Chlor oder ein unterchlorichtsaures Salz zerstört, wie auch durch dieselben die Guajaktinctur auf das Tiefste

gebläut wird. Die oxydirbaren Metalle entziehen ebenfalls schon in der Kälte den besagten Lösungen den activen Sauerstoff ziemlich rasch und berauben die letztern desshalb auch ihres Vermögens, die Indigolösung zu zerstören oder die Guajaktinctur zu bläuen. Schüttelt man z. B. fein zertheiltes Zink, Eisen, Blei, Kupfer u. s. w. nur kurze Zeit mit Mennigelösung oder reinem, essigsauren Bleisuperoxyd, so entstehen die Acetate dieser Metalle unter Verlust der Bleichkraft besagter Lösungen. Auch Quecksilber wirkt auf die letztere noch ziemlich rasch desoxydirend ein unter Bildung von essigsaurem Quecksilberoxydul; ja selbst fein zertheiltes Silber thut diess noch, obgleich etwas langsamer als das letztgenannte Metall.

Schweflichte Säure fällt aus beiden Lösungen sofort Bleisulfat, woraus erhellt, dass SO_2 augenblicklich zu Schwefelsäure sich oxydirt. Arsenige Säure zerstört sofort das oxydirende Vermögen unserer Lösungen unter Bildung von Arsensäure. Schwefelblei wird durch beide Flüssigkeiten zu Bleisulfat oxydirt, was sich am bequemsten dadurch zeigen lässt, dass man in dieselben einen von Schwefelblei gebräunten Papierstreifen eintaucht, unter welchen Umständen das gefärbte Papier beinahe augenblicklich gebleicht wird. Beide Lösungen zersetzen das Jodkalium unter Bildung von Jodblei und Ausscheidung von freien Jod, welchen letztern Umstande es beizumessen ist, dass unsere Flüssigkeiten den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläuen.

Fügt man zu dem so gebläuten Kleister eine hinreichende Menge von essigsaurer Mennige oder essigsaurem Bleisuperoxyd, so verschwindet die Färbung, um bei Zusatz von etwas schweflichter Säure wieder zum Vorschein zu kommen, woraus zu erhellen scheint, dass die erwähnten Lösungen das anfänglich von ihnen ausgeschiedene Jod selbst in der Kälte zu Jodsäure zu oxydiren vermögen.

Voranstehende Angaben genügen zu zeigen, dass das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur gegen viele unorganische oxydirbare Materien als ein kräftig oxydirendes Agens sich verhält und

dem freien ozonisirten Sauerstoff durchaus analog wirkt; es giebt aber auch organische Substanzen, welche dem in Essigsäure gelösten Bleisuperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur sein $\overset{\circ}{O}$ rasch entziehen, in welcher Beziehung das Terpentinöl und das in Wasser gelöste Eiweiss als besonders ausgezeichnet hervorzuheben sind. Vermischt man in gehöriger Menge die genannten Substanzen mit Bleisuperoxydlösung, so verliert diese sofort ihre Fähigkeit, Jodkaliumkleister und Guajaktinctur zu bläuen, oder irgend eine der oben erwähnten Oxydationswirkungen hervorzubringen, was zeigt, dass der im Superoxyd enthaltene active Sauerstoff sich auf das Terpentinöl oder Eiweiss wirft, in diesen Materien unstreitig mancherlei Oxydationswirkungen hervorbringend, welche ich jedoch noch nicht näher untersucht habe.

Essigsaures Mangansuperoxyd. So wenig als das Bleisuperoxyd löst sich auch das Mangansuperoxyd in Essigsäure auf, unter gegebenen Umständen jedoch können die beiden letztgenannten Substanzen ebenfalls eine chemische Verbindung mit einander eingehen. Fügt man zu einer frisch bereiteten Mennigelösung so viel gelöstes Manganoxydsulfat, dass kein Niederschlag von schwefelsaurem Blei mehr erfolgt, und trennt man letzteres durch Filtriren vom Uebrigen ab, so wird eine tief rothbraune Flüssigkeit erhalten, welche neben essigsaurem Manganoxydul essigsaures Mangansuperoxyd enthält, welchem letztern die Flüssigkeit ihre tiefe Färbung verdankt. Setzt man zu der reinen essigsauren Bleisuperoxydlösung gelöstes schwefelsaures Manganoxydul, so bildet sich Bleisulfat und essigsaures Mangansuperoxyd, woraus erhellt, dass das zweite Sauerstoffäquivalent des gelösten Bleisuperoxydes unter den erwähnten Umständen auf das Oxydul des Mangansulfats übergetragen wird, um Mangansuperoxyd zu bilden, welches sich mit Essigsäure verbindet, während das entstandene Bleioxyd mit der Schwefelsäure unseres Sulfats zusammen tritt.

Die so erhaltene Lösung von essigsaurem Mangansuperoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ungleich be-

ständiger, als das essigsaure Bleisuperoxyd, bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt, trübt sie sich jedoch ebenfalls in Folge des sich ausscheidenden Mangansuperoxydes. In der Kälte lässt sie letzteres langsam fallen, so dass Wochen vergehen, bis alles Superoxyd ausgeschieden ist. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass sowohl das in der Siedhitze, als das bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Mangansuperoxyd in Essigsäure nicht mehr löslich ist.

Wie die essigsaure Bleisuperoxydlösung bewirkt auch diejenige des Mangansuperoxydes schon in der Kälte die Zerstörung der Indigotinctur, ebenso die augenblickliche Bläuung des Jodkaliumkleisters und der Guajaktinctur. Die oxydirbareren Metalle, das Quecksilber und das Silber noch eingeschlossen, im fein zertheilten Zustande mit der essigsauren Mangansuperoxydlösung geschüttelt, entfärben letztere, indem sie dem gelösten Superoxyde seinen activen Sauerstoff entziehen und in Acetate verwandelt werden. Durch schweflichte Säure wird die Färbung unserer Lösung augenblicklich zerstört unter Bildung von Mangansulfat.

Wenn auch gemäss den gemachten Angaben das oxydirende Vermögen des in Essigsäure gelösten Mangansuperoxydes demjenigen des essigsauren Bleisuperoxydes ähnlich ist, so lässt sich doch sagen, dass das letztere rascher und energischer als das erste oxydirt.

Phosphorsaures Bleisuperoxyd. Aehnlich der Essigsäure verhält sich die Phosphorsäure gegen das gewöhnliche freie und das in der Mennige an basisches Oxyd gebundene Bleisuperoxyd; ersteres löst sie nie, letzteres aber ziemlich reichlich auf. Schüttelt man in der Kälte mässig concentrirte Phosphorsäure nur kurze Zeit mit Mennige zusammen und filtrirt dann ab, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche die Indigolösung zerstört, den Jodkaliumkeister augenblicklich auf das Tiefste bläut, wie überhaupt die oxydirenden Wirkungen des essigsauren Blei- und Mangansuperoxydes hervorbringt. Ausser dem Bleisuperoxyd enthält jedoch die besagte Lösung auch noch Bleioxyd, welches mittelst Schwefelsäure sich ausfällen lässt. Noch rascher nimmt die Phosphorsäure das Superoxyd aus

der Mennige auf, wenn jene mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, weil letztere mit dem basischen Oxyd zu Sulfat sich verbindet. Wendet man beide Säuren im rechten Verhältniss an, so wird eine Lösung erhalten, die nur Bleisuperoxyd und kein Oxyd enthält. Auch die mit Salpetersäure oder Essigsäure versetzte Phosphorsäure nimmt das Superoxyd der Mennige rascher auf, als diess die reine Säure thut.

So weit meine Erfahrungen bis jetzt gehen, ist die phosphorsaure Bleisuperoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur von noch grösserer Beständigkeit, als das essigsaure Mangansuperoxyd. In der Siedhitze wird jedoch das Superoxyd unter Sauerstoffverlust in basisches Oxyd verwandelt, welches in der Phosphorsäure gelöst bleibt, woher es kommt, dass die Superoxydlösung, nachdem sie nur kurze Zeit im Sieden erhalten worden, ihre Fähigkeit Indigotinctur zu zerstören, Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. verloren hat. Selbst in der Kälte verliert, obwohl sehr langsam, die phosphorsaure Bleisuperoxydlösung ihre oxydirenden Eigenschaften, ohne dass sich Superoxyd ausschiede, woraus erhellt, dass PbO_2 allmählich in PbO übergeführt wird.

Weiter oben ist bemerkt worden, dass die Anwesenheit von Phosphorsäure in der essigsauren Bleisuperoxydlösung das Austreten von PbO_2 verhindere. Diese Thatsache wird aus der erwähnten grössern Beständigkeit des phosphorsauren Bleisuperoxydes begreiflich, welches entsteht, wenn PO_5 zu der Lösung des essigsauren Bleisuperoxydes gefügt wird.

Arsensaures Bleisuperoxyd. Auch diese Säure vermag einiges PbO_2 aus der Mennige aufzunehmen; denn schüttelt man eine Lösung der erstern mit dem rothen Oxyde zusammen, so bläut die filtrirte farblose Flüssigkeit den Jodkaliumkleister und die Guajaklösung, wie sie auch die Indigotinctur zerstört. Es sind jedoch diese Reactionen weniger stark, als die durch die oben erwähnten Lösungen von PbO_2 hervorgebrachten, und werden nach kurzem Stehen der Flüssigkeit nicht mehr erhalten, weil das Bleisuperoxyd sich bald in basisches Oxyd verwandelt.

Weinsaures Bleisuperoxyd. Eine Lösung von Weinsäure mit Mennige geschüttelt und hierauf filtrirt, enthält merkliche Mengen von PbO_2, wie daraus erhellt, dass sie ebenfalls Jodkaliumkleister stark bläut u. s. w.; nach kurzer Zeit hat sie jedoch dieses Vermögen eingebüsst, weil das zweite Sauerstoffäquivalent von PbO_2 oxydirend auf die Weinsäure einwirkt, in Folge dessen sich weinsaures Bleioxyd ausscheidet.

Salpetersaures Silbersuperoxyd. Bis jetzt lässt sich das reine AgO_2 nur mittelst $\overset{o}{O}$ und Ag darstellen, denn das auf elektrolytischem Wege gewonnene enthält bekanntlich noch immer etwas Salpeter- oder Schwefelsäure. Nach meinen Erfahrungen löst sich, wie letzteres, auch das reine Superoxyd als solches in Salpetersäure auf, derselben schon in sehr kleiner Menge eine tiefbraune Färbung verleihend. Verdünnt man eine mit Superoxyd reich beladene Salpetersäure stark mit Wasser, so scheidet sich daraus ein grosser Theil von AgO_2 als schwarzes Pulver wieder aus. In der Kälte hält sich das gelöste Silbersuperoxyd lange unzersetzt, wie man am Dunkelbleiben desselben bemerkt; bei erhöhter Temperatur setzt es sich rasch in Silbernitrat und frei werdenden Sauerstoff um.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die Superoxyde des Bleis, Mangans und Silbers fähig sind, als solche selbst mit kräftigen Säuren sich zu vergesellschaften, und in diesem Verbindungszustande ein grosses oxydirendes Vermögen besitzen. Es ist desshalb zu vermuthen, dass es auch noch andere Superoxyde und Säuren gebe, welche unter geeigneten Umständen sich wie die Essigsäure mit Bleisuperoxyd mit einander verbinden lassen. Ob solche Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen gebildet sind, und im festen Zustande existiren können, müssen künftige Untersuchungen zeigen.

XLIV.

Ueber Mennigebildung auf nassem Wege.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel.)

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins und des Kupfers der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt wird, schon in der Kälte die Elemente des Ammoniaks zu oxydiren und das Nitrit dieser Basis zu bilden, veranlasste mich zu untersuchen, ob auch das Blei einen gleichen Einfluss ausübe, und ich will bemerken, dass das von mir angewendete Metall mittelst Zinkstäbchen aus Bleizuckerlösung abgeschieden und durch Waschen mit Wasser sorgfältigst von den anhaftenden Salzen befreit wurde.

Solches Blei in einen lufthaltigen Kolben gebracht und mit wässrigem Ammoniak übergossen, wurde durch Schütteln an den Wandungen des Gefässes so vertheilt, dass das Metall hier anhaftend nicht vom Salmiakgeist bedeckt und der unmittelbaren Einwirkung des mit Ammoniakgas geschwängerten atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt war. Unter diesen Umständen sieht man schon nach wenigen Stunden das Bleipulver angegriffen und da und dort eine röthlich-gelbe Materie gebildet, deren Menge im Laufe einiger Tage (falls man während dieser Zeit dem Blei durch Schütteln zuweilen eine neue Oberfläche giebt und die Luft des Gefässes erneuert) schon so viel beträgt, dass die chemische Natur derselben ermittelt werden kann. Es ist bemerkenswerth, dass in verschiedenen Gefässen unter scheinbar gleichen Umständen ein verschieden stark gefärbtes Oxydationsprodukt erhalten wird, von nahezu weiss bis ziemlich starker roth-gelber Färbung. Wie es scheint, wird diese Verschiedenheit hauptsächlich bedingt durch den Grad der Vertheilung des angewendeten Bleis; je feiner zertheilt das Metall, je weniger gefärbt das Oxy-

dationsprodukt, und es scheint, dass ein mittlerer Grad von Zertheilung der Bildung der roth-gelben Substanz am günstigsten sei. Hat sich eine merkliche Menge Metalles oxydirt, so schlemmt man die roth-gelbe Materie von dem noch vorhandenen metallischen Blei ab und behandelt dieselbe mit verdünnter von NO_4 völlig freier Salpetersäure, wobei sich einige Kohlensäure entbindet unter Ausscheidung von Bleisuperoxyd und Bildung von Bleinitrat. Hieraus erhellt, dass die gefärbte Materie Mennige und kohlensaures Bleioxyd enthält, und dass es Mennige und nicht freies PbO_2 sei, welche besagte Materie färbt, geht daraus hervor, dass dieselbe für sich allein weder die Guajaktinctur noch den Jodkaliumstärkekleister bläut, während, wie schon bemerkt, das freie PbO_2 diese Reactionen verursacht. In einer frühern Mittheilung ist gezeigt worden, dass die Lösung der Mennige in Essigsäure eine kräftigst oxydirende Flüssigkeit sei, z. B. Jodkaliumkleister augenblicklich schwarzblau färbe u. s. w., und ganz so verhält sich auch die Lösung unserer roth-gelben Substanz in Essigsäure.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt somit, dass der atmosphärische Sauerstoff unter dem Einflusse des Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur das Blei zu Mennige zu oxydiren vermag, zu gleicher Zeit aber auch ein Theil des Metalls erst in Oxydhydrat und dann (durch die atmosphärische Kohlensäure) in Carbonat verwandelt wird, je nach Umständen in vorwaltender oder zurücktretender Menge. Es lässt sich daher vermuthen, dass unter geeigneten Bedingungen sich nichts anderes als Mennige bilde, und einige Male bin ich diesem Ziele sehr nahe gekommen, wie die vorliegenden Proben zeigen. Warum die Anwesenheit von Ammoniak die Bildung von Mennige veranlasst, weiss ich nicht zu sagen, bemerken aber muss ich noch, dass in wässrigem Ammoniak, wie lange es auch mit metallischem Blei und atmosphärischer Luft in Berührung gestanden haben mag, keine Spur von Nitrat oder Nitrit sich entdecken lässt.

XLV.

Ueber den riechenden Flussspath von Weserdorf in Bayern.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel.)

Schon 1843 machte Schafhäutl auf einen bei Weserdorf im Granit brechenden dunkelblauen Flussspath aufmerksam, welcher die sonderbare Eigenschaft besitzt, beim Reiben einen ziemlich starken Geruch nach Chlor zu entwickeln, und schloss aus seiner mit diesem Mineral vorgenommenen Untersuchung, dass es Spuren von Kalkchlorid enthalte. Da das Vorkommen eines solchen Salzes unter den erwähnten Umständen merkwürdig genug wäre, aber seiner Einzigkeit halber zweifelhaft erscheinen könnte, so habe ich mich neulich durch die Güte der Herren von Kobell und Buchner in den Besitz einer kleinen Menge solchen Flussspathes gesetzt, veranlasst gefunden, mit demselben einige Versuche anzustellen, welche zu folgenden Ergebnissen geführt haben:

1) Die von Herrn Schafhäutl gemachten Angaben über den durch Reiben aus besagtem Flussspath entwickelten Geruch kann ich vollkommen bestätigen. Derselbe ist ganz gleich demjenigen, welcher sich aus dem an der Luft liegenden Chlorkalk entwickelt. Das ungeriebene Mineral zeigt keinen Geruch, ein solcher tritt aber sofort ziemlich stark auf, wenn ein etwas grösseres Stück des Flussspathes in einer Agatschale zerrieben wird, und zwar ist der Geruch beim Beginn dieser Operation ungleich stärker, als bald nachher. Je länger man das Mineral reibt, um so schwächer wird auch der Geruch, und nach einiger Zeit kann hievon selbst die feinste Nase nichts mehr wahrnehmen, wie lebhaft man auch reiben mag.

2) Durch Indigolösung stark gebläutes Wasser mit einer gehörigen Menge unseres Flussspathes zusammen gerieben, erscheint beim Filtriren vollständig entfärbt.

3) Zerreibt man unter verhältnissmässig wenig Wasser ein Stück des fraglichen Flussspathes möglichst fein, so zeigt die abfiltrirte Flüssigkeit das Vermögen, jodkaliumhaltiges Kleisterwasser merklich stark zu bläuen. Hält man unmittelbar über das in Zerreibung begriffene Mineral einen feuchten Streifen ozonoscopischen Papieres, so färbt sich derselbe blau; am bequemsten und raschesten erhält man diese Wirkung, wenn in einer Achatschaale über ein erbsengrosses Stück Flussspath ein trockner Streifen besagten Reagenspapieres gelegt und das Mineral mittelst eines Pistilles zerdrückt wird. Unter diesen Umständen färbt sich das Papier da, wo es mit dem zerdrückten Flussspath in Berührung kommt, bräunlich, und beim Benetzen mit Wasser schwarz-blau.

4) Frische (etwas harzarme) Guajaktinktur mit dem Mineral erst zusammen gerieben und dann abfiltrirt, erscheint merklich stark gebläut.

5) Beim Erhitzen des Flussspathes in einem Probegläschen färbt sich ein in dasselbe gesteckter Streifen feuchten ozonoscopischen Papieres blau, und lässt man das Mineral nur kurze Zeit glühen, so hat es das Vermögen, irgend eine der vorhin erwähnten Wirkungen hervorzubringen, verloren.

6) Destillirtes Wasser, nachdem es einige Zeit mit dem Flussspath zusammen gerieben und dann vom Mineral abfiltrirt worden, wird sowohl durch Silberlösung als oxalsaures Ammoniak getrübt, welche Reactionen aber sehr schwach sind, selbst wenn verhältnissmässig viel Flussspath mit wenig Wasser behandelt worden.

Alle die angeführten Wirkungen des Weserdorfer Flussspathes bringt auch der unterchlorichtsaure Kalk hervor: Zerstörung der Indigolösung, Bläuung des Jodkaliumkleisters u. s. w. Es erklären sich daher nach meinem Ermessen alle die Reactionen und Eigenthümlichkeiten des besagten Flussspathes vollkommen genügend durch die Annahme, dass dieses Mineral kleine Mengen Kalkhypochlorit enthalte. Dass dieses so leicht zersetzbare Salz in dem Weserdörfer Flussspath so lange sich erhalten konnte, muss nach meinem Dafürhalten dem Umstande

beigemessen werden, dass es in dem krystallisirten Mineral so gut als hermetisch verschlossen liegt. Würde sich doch auch künstlich bereiteter Chlorkalk in einer zugeschmolzenen Glasröhre sicherlich Jahrtausende und für immer unzersetzt erhalten, falls derselbe nicht den Einfluss einer hohen Temperatur erführe. Durch das Zerreiben des Flussspathes wird das das Hypochlorit einschliessende Gefäss so zu sagen geöffnet und dieses Salz der Einwirkung der Reibungswärme und der kohlensäurehaltigen atmosphärischen Luft ausgesetzt, in Folge dessen aus ihm gerade so, wie aus gleich beumständetem und künstlich bereitetem Chlorkalk, Chlor entbunden wird. Unschwer erklärt sich auch die Thatsache, dass beim Beginn des Reibens der Chlorgeruch am stärkten aus dem Mineral sich entwickelt und jener nach und nach aufhört sich zu zeigen, aus der äusserst geringen Menge des vorhandenen Hypochlorits, welches unter den erwähnten Umständen bald zersetzt sein muss.

So viel mir bekannt, steht das Vorkommen dieses Salzes im Weserdorfer Flussspath bis jetzt noch einzig da, und es wäre daher zu wünschen, dass auch der Flussspath anderer Fundorte auf dasselbe von den Mineralogen geprüft würde, was durch die oben angegebenen Mittel leicht geschehen kann.

Die Beantwortung der Frage, wie Kalkhypochlorit in den Weserdorfer Flussspath gekommen und jenes Salz sich ursprünglich gebildet, will ich Andern überlassen, nur so viel wage ich zu behaupten, dass der besagte Flussspath seit seinem Bestande keinem hohen Hitzgrad ausgesetzt gewesen ist, weil er sonst kein unterchlorichsaures Salz enthalten könnte. Und nehmen wir an, was zu thun wir kaum umhin können, dass das Gemenge von Fluorcalcium und Hypochlorit, wie es sich in unserem Flussspathe darstellt, schon beim Krystallisationsacte des Minerals bestanden habe, so folgt hieraus, dass dasselbe unter gewöhnlichen Wärmeverhältnissen, höchst wahrscheinlich also auf nassem Wege gebildet worden sei.

XLVI.
Ueber das Verhalten des Bittermandelöles zum Sauerstoffe.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verhandlungen der naturf. Gesellsch. in Basel.)

Die Beantwortung der Frage, ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher mit irgend einer Materie chemisch vergesellschaftet werden könne, oder ob derselbe immer im ozonisirten Zustande sich befinden müsse, damit er mit andern Stoffen verbindbar sei, ist für die theoretische Chemie von nicht geringer Wichtigkeit.

Schon seit Jahren suche ich darzuthun, dass den Oxydationen, welche der atmosphärische Sauerstoff oder O überhaupt scheinbar als solcher (in so vielen Fällen selbst bei gewöhnlicher Temperatur) bewerkstelligt, die Ozonisation dieses Elementes als eine *conditio sine qua non* derselben vorausgehe, und es ist von mir als einer der Hauptgründe für diese Annahme das Verhalten des Phosphors zum gewöhnlichen Sauerstoff geltend gemacht worden, von welchem letztern ich gezeigt habe, dass alle die Umstände, welche dessen Ozonisation verhindern, auch die langsame Verbrennung des Phosphors hemmen, und umgekehrt, dass Alles, was die Ozonisation von O begünstigt, auch die Oxydation des Phosphors befördert. (Man sehe unter Anderm in Liebig's Annalen meinen Aufsatz „Ueber die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes.")

Ich glaube ferner an einer Anzahl organischer Materien, namentlich an den Camphenölen, nachgewiesen zu haben, dass sie ähnlich dem Phosphor sich verhalten, d. h. erst den gewöhnlichen Sauerstoff ozonisiren und dann von diesem $\overset{o}{O}$ oxydirt werden.

Da aber die Zahl der Thatsachen sicherlich nicht genug gehäuft werden kann, aus welchen eine von den

ıerigen Vorstellungen so stark abweichende Folgerung ;ogen werden soll, es überdiess auch höchst wünschens-rth ist, dass derartige Thatsachen so augenfällig und zweideutig als möglich seien, so geht schon längst ;in Bemühen dahin, eine organische Materie aufzufinden, welcher die Richtigkeit meiner Annahme in über-ıgendster und anschaulichster Weise sich darthun lässt.

Und ich habe mich ganz geflissentlich nach einer lchen Substanz umgesehen, weil auf dem organischen ;biete die scheinbar durch den atmosphärischen Sauer-)ff schon bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligten xydationen so recht eigentlich zu Hause sind, wie uns ervon die Verwesung und die thierische Respiration die ossartigsten Beispiele liefern.

Ich glaube nun die gesuchte Materie gefunden zu ıben und erlaube mir, im Nachstehenden die Ergebnisse einer Untersuchungen über das Verhalten der fraglichen ıbstanz zum gewöhnlichen Sauerstoff mitzutheilen.

Von dem Bittermandelöl, dessen chemische Natur uns iebig und Wöhler aufgeschlossen in einer der schönsten ıd interessantesten Arbeiten, mit welchen diese ausge-ichneten Chemiker die Wissenschaft bereichert haben, t längst bekannt, dass es schon bei gewöhnlicher Tem-ratur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dadurch zu ;nzoësäurehydrat oxydirt wird.

Hat nun die Annahme Grund, dass O erst in $\overset{\circ}{O}$ über-;führt sein muss, damit es zu oxydiren vermag, so wird ıch die Umwandelung des Bittermandelöles in Benzoë-ure nicht durch gewöhnlichen — sondern durch ozoni-rten Sauerstoff bewerkstelligt, d. h. geht auch in diesem alle die Ozonisation von O der Oxydation des Benzoyl-asserstoffes voraus.

Dass dem wirklich so ist, werden, denke ich, die nach-ehenden Angaben zur vollen Genüge zeigen, und um ;esen Beweis zu führen, wird mir obliegen darzuthun, ass der Sauerstoff im Augenblicke, wo er das Bitter-ıandelöl zu Benzoësäurehydrat oxydirt, das Vermögen be-tzt, auch diejenigen Oxydationswirkungen hervorzubringen,

welche nur der ozonisirte — nicht aber der gewöhnliche Sauerstoff zu bewerkstelligen vermag.

Zu den am meisten charakteristischen Merkmalen von Ȯ gehört nun, wie wohl bekannt, seine Fähigkeit, schon in der Kälte Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden (daher den jodkaliumhaltigen Stärkekleister zu bläuen), die frische Guajaktinctur blau zu färben, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Isatin zu oxydiren und mit den Manganoxydulsalzen Mangansuperoxyd zu erzeugen.

Schüttelt man dünnen mit Jodkalium versetzten Stärkekleister, sei es im Lichte, sei es im Dunkeln, auch noch so lange mit gewöhnlichem Sauerstoffe zusammen, so wird er sich nicht im mindesten bläuen. Werden zu solchem Kleister kleine Mengen Bittermandelöl gefügt unter völligem Ausschlusse von O, so bläut sich begreiflicher Weise dieses Gemenge ebenfalls nicht, und eben so wenig tritt Bläuung auch bei Anwesenheit von O ein, falls die mit einander in Berührung gesetzten Substanzen in völliger Dunkelheit gehalten werden. Ganz anders aber verhält sich die Sache unter Mitwirkung des Lichtes.

Schüttelt man dünnen jodkaliumhaltigen Stärkekleister mit etwas Bittermandelöl und atmosphärischer Luft zusammen, so wird er sich schon im zerstreuten Lichte bläuen, und zwar um so rascher, je lebhafter das Schütteln und je stärker die Beleuchtung. Die besagte Operation im unmittelbaren Sonnenlichte vorgenommen, führt schon in wenigen Sekunden die tiefste Bläuung des Kleisters herbei.

Etwas dicker auf Papier ausgestrichener Jodkaliumkleister mit einigen Tropfen Bittermandelöl benetzt, färbt sich in völliger Dunkelheit nicht, während er im unmittelbaren Sonnenlichte sich ziemlich rasch bläut.

Ein feuchter Streifen ozonoscopischen Papieres in einer mit atmosphärischer Luft oder reinem Sauerstoffgas gefüllten Flasche aufgehangen, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, erscheint noch nach Wochen ungefärbt, *falls man* das Gefäss in vollkommener Dunkelheit gehal-

ten, während das Papier sich bläut, langsamer im zerstreuten — rascher im unmittelbaren Sonnenlichte.

Mit der raschern oder langsamern Bläuung des Jodkaliumkleisters geht aber auch die Schnelligkeit oder Langsamkeit der Bildung von Benzoësäure Hand in Hand; unter sonst gleichen Umständen findet nämlich die Oxydation des Bittermandelöles im unmittelbaren Sonnenlichte viel rascher als im zerstreuten statt, und in der Dunkelheit erfolgt sie nur mit äusserster Langsamkeit.

Von zwei gleichen Portionen Bittermandelöles, unter möglichst gleiche Umstände gebracht, die eine aber in völligem Dunkel gehalten, die Andere der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, war die letztere in wenigen Stunden zu Benzoësäurehydrat oxydirt, während hiervon in ersterer noch keine Spur nachgewiesen werden konnte.

Die erwähnte Bläuung des Jodkaliumkleisters rührt selbstverständlich von Jod her, welches aus dem Jodsalz ausgeschieden wird, und da dies der gewöhnliche Sauerstoff nicht zu thun vermag, wohl aber der ozonisirte, so muss in Betracht, dass bei unserem Versuche nur O in Anwendung kommt, letzteres unter dem doppelten Einflusse des Lichtes und Bittermandelöles in $\overset{o}{O}$ übergeführt werden, welches $\overset{o}{O}$, zwischen Benzoylwasserstoff und Jodkalium sich theilend, jenes zu Benzoësäure oxydirt und aus dem Salze Jod abscheidet.

Ich glaube daher schon aus den angeführten Thatsachen zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass der Oxydation des Bittermandelöles die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes voran gehe, gerade so, wie dies auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft oder bei der unter gleichen Umständen erfolgenden Oxydation des Terpentinöles der Fall ist. Es werden aber weiter unten noch andere Thatsachen angeführt werden, welche über die Richtigkeit meiner Folgerung nicht den geringsten Zweifel übrig lassen und als *demonstratio ad oculos* gelten können.

Frische Guajaktinctur färbt sich nicht, wie lange man sie auch im Dunkeln mit reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft schütteln mag, eine an Harz arme Guajaklösung bläut sich zwar unter diesen Umständen im unmittelbaren Sonnenlichte, jedoch nur äusserst schwach; fügt man aber derselben nur kleine Mengen Bittermandelöl zu, so färbt sie sich bei lebhaftem Schütteln schon im zerstreuten Lichte bald blau und sehr rasch in der Sonne, woraus erhellt, dass unter gleichen Umständen die Guajaktinctur dem Jodkaliumkleister ganz ähnlich sich verhält.

Bekanntlich besitzt auch das Terpentinöl die Eigenschaft, unter Lichteinfluss den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, aber auch zu gleicher Zeit das Vermögen, dieses $\dot{O}$ bis zu einer beträchtlichen Menge in sich anhäufen zu lassen und mit ihm als solchem bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit vergesellschaftet zu bleiben, woher es eben kommt, dass das ozonisirte Terpentinöl als kräftig oxydirendes Agens sich verhält, d. h. das in ihm vorhandene $\dot{O}$ leicht auf andere oxydirbare Substanzen übertragen lässt.

Es übertrifft jedoch das ozonisirende Vermögen des Bittermandelöles bei Weitem dasjenige des Terpentinöles, wie schon daraus sich vermuthen lässt, dass unter sonst gleichen Umständen der Benzoylwasserstoff viel rascher zu Benzoësäurehydrat, als das Terpentinöl zu Harz u. s. w. sich oxydirt: denn wie man sogleich sehen wird, folgen sich im Bittermandelöl Ozonisation und Oxydation einander gleichsam auf dem Fusse nach.

Trotz dieses Umstandes lässt sich aber nachweisen, dass beide Vorgänge nicht gleichzeitig stattfinden, sondern die Oxydation des Oeles noch durch einen merklichen Zeitraum von der vorausgehenden Ozonisation des Sauerstoffes getrennt ist.

Wendet man ein Bittermandelöl an, welches bei Ausschluss von Sauerstoffgas die Guajaktinctur ungefärbt lässt, und schüttelt man ein solches Oel selbst im zerstreuten Lichte nur zwanzig bis dreissig Sekunden lang

mit atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so wird es die Eigenschaft erlangt haben, für sich allein die Guajaktinctur, wie auch den dünnen Jodkaliumkleister zu bläuen. Ueberlässt man aber das so beschaffene Oel unter völligem Ausschlusse von atmosphärischer Luft sich selbst, so wird es schon nach kurzer Zeit (einer Stunde) sein Bläuungsvermögen eingebüsst haben, um es natürlich bei erneutem Schütteln mit beleuchtetem Sauerstoff sofort wieder zu gewinnen.

Diese Thatsachen zeigen, dass unter dem Einflusse des Lichtes das Bittermandelöl sich rasch ozonisirt und $\overset{o}{O}$ noch als solches, d. h. im activen oder übertragbaren Zustand zu enthalten vermag; es erhellt aber auch aus denselben, dass dieser ozonisirte Sauerstoff nicht lange als solcher mit dem Benzoylwasserstoff vergesellschaftet bleiben kann, sondern nach meinen Beobachtungen selbst bei einigen Graden unter Null ziemlich rasch zur Bildung von Benzoësäurehydrat verwendet wird.

In einer meiner letzten der Akademie in München mitgetheilten Arbeiten habe ich der Thatsache erwähnt, dass selbst das noch so stark mit $\overset{o}{O}$ beladene Terpentinöl für sich allein die Guajaktinctur nicht zu bläuen vermöge, dies aber unter dem Einflusse der Blutkörperchen thue. Nach meinen Erfahrungen kann auch das Bittermandelöl auf kurze Zeit ozonisirten Sauerstoff enthalten, der nur unter Mitwirkung von Blutkörperchen auf das gelöste Guajak sich werfen lässt. Zeigt das im Lichte mit atmosphärischer Luft geschüttelte Oel das Vermögen, für sich allein die Guajaktinctur zu bläuen, so warte man ab, bis es diese Reaction entweder nur noch äusserst schwach oder gar nicht mehr verursacht; fügt man nun zu einem Gemische solchen Oeles mit Guajaklösung einige Tropfen gelöster Blutkörperchen, so wird die Flüssigkeit augenblicklich bläuen. Bei noch längerem Zuwarten fällt diese Reaction schwächer aus, und nach einiger Zeit vermag das von der Luft völlig ausgeschlossene Oel auch unter Beisein von Blutkörperchen die Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen, was beweist, dass es nun keinen übertragbaren

Sauerstoff mehr enthält. Nach diesen Angaben brauche ich kaum noch ausdrücklich zu bemerken, das Bittermandelöl, welches für sich allein schon die Guajaktinctur bläut, unter Mitwirkung der Blutkörperchen eine noch tiefere und raschere Bläuung der Harzlösung verursacht.

Durch Indigotinctur gebläutes Wasser mit O oder atmosphärischer Luft geschüttelt, entfärbt sich selbst im unmittelbaren Sonnenlichte nur äusserst langsam, ist aber der gefärbten Flüssigkeit einiges Bittermandelöl beigemengt, so findet unter diesen Umständen eine ziemlich rasche Zerstörung des gelösten Indigoblaues statt, welche Substanz gerade so wie durch ozonisirten Sauerstoff zu Isatin oxydirt wird.

Eine Unze Wasser, durch Indigotinctur beinahe bis zur Undurchsichtigkeit gebläut und mit einigen Tropfen Bittermandelöl vermischt, war bei ununterbrochenem Schütteln in einer nicht sonderlich kräftigen Sonne schon nach sieben Minuten vollständig entbläut. Feuchte mittelst Indigotinctur gefärbte Papierstreifen in einer lufthaltigen Flasche aufgehangen, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, bleiben in der Dunkelheit unverändert, bleichen sich aber, wenn beleuchtet, vollständig aus, und zwar um so rascher, je grösser die Intensität des einwirkenden Lichtes.

Aus den eben mitgetheilten Thatsachen erhellt, dass der unter dem Einflusse des Bittermandelöles und des Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff gerade so auf das gelöste Indigoblau wirkt, wie dies der ozonisirte Sauerstoff thut.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass ein specifisches Reagens auf den freien ozonisirten Sauerstoff die Manganoxydulsalze und namentlich das Sulfat seien, mit deren Basis $\overset{o}{O}$ Mangansuperoxyd erzeugt, was bekanntlich der gewöhnliche Sauerstoff durchaus nicht zu thun vermag. Daher kommt es, dass aus einer wässrigen Lösung des letztgenannten Salzes beim Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff sich bräunliche Flimmerchen von Mangansuperoxydhydrat ausscheiden, oder mit der gleichen Lösung an

Papier geschriebene Buchstaben sichtbar werden, wenn man dasselbe in ozonisirter Luft aufhängt.

Schüttelt man gelöstes Mangansulfat mit einigem Bittermandelöl und atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so bräunt sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit schon im zerstreuten Licht, welche Färbung von gebildetem Mangansuperoxydhydrat herrührt. Hängt man ein mit Mangansulfatlösung beschriebenes Papierstück in einer durch zerstreutes Licht beleuchteten und lufthaltigen Flasche auf, deren Boden mit Bittermandelöl bedeckt ist, so kommt allmählich (im Laufe einiger Tage) eine bräunliche Schrift zum Vorschein, ganz gleich derjenigen, welche auf demselben Papier die ozonisirte Luft sichtbar machen würde. Im unmittelbaren Sonnenlichte erscheint unter den erwähnten Umständen die Manganschrift schon im Laufe weniger Stunden.

Wie aus den vorstehenden Angaben hervorgeht, erlangt der unter dem Berührungseinflusse des Bittermandelöles stehende gewöhnliche Sauerstoff ganz und gar die gleichen Eigenschaften, welche als durchaus charakteristische dem ozonisirten Sauerstoffe zukommen, wesshalb ich auch nicht anstehe, aus dieser Gleicheit des chemischen Verhaltens beider Sauerstoffarten auf die Gleichheit ihrer chemischen Zustände zu schliessen, d. h. anzunehmen, dass O wie durch den Phosphor, so auch durch das Bittermandelöl, in $\overset{o}{O}$ übergeführt werde.

Und da obigen Angaben gemäss in dem mit O geschüttelten Bittermandelöl noch $\overset{o}{O}$ als solches sich nachweisen lässt, dieses aber schnell verschwindet, indem es zur wirklichen Oxydation des Benzoylwasserstoffes verwendet wird, so können wir wohl auch kaum umhin, anzunehmen, dass aller in das Oel tretende gewöhnliche Sauerstoff erst in $\overset{o}{O}$ übergeführt werde, und dies allein es sei, welches nachher das Bittermandelöl zu Benzoësäure oxydire.

Wenn aber der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Oxydation des Phosphors, der Camphenöle, des Aethers und des Benzoylwasserstoffes eine solche Zustandsverän-

derung (Allotropie) des gewöhnlichen Sauerstoffes erf
rungsgemäss vorangeht, ist es nicht als eine an Gew
heit gränzende Wahrscheinlichkeit zu betrachten, d
allen übrigen, scheinbar durch gewöhnlichen Sauer
unmittelbar bewerkstelligten Oxydationen eine solche a
trope Modification dieses Elementes vorausgehe und d
selbe eine Grundbedingung für die chemische Verbindun
fähigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes sei?

Ich stehe nicht an, diese Frage im bejahenden Si
zu beantworten, und zweifle auch keinen Augenblick dar
dass früher oder später diese Annahme als ein ganz
gemeiner Erfahrungssatz gelten wird.

Der Umstand, dass es manche Oxydationsfälle gie
bei welchen die ihnen vorangehende Ozonisation des g
wöhnlichen Sauerstoffes nicht in der Art sich nachwei
lässt, wie dies bei der langsamen Oxydation des Phospho
Benzoylwasserstoffes, Terpentinöles u. s. w. so leicht g
schehen kann, beweist, wie mir scheint, ganz und gar
nicht, dass in jenen Fällen die Allotropie von O nic
stattfinde, und letzterer als solcher die Oxydation bewer
stellige.

Die Unmöglichkeit, das Vorhandensein von $\overset{o}{O}$ nachzu-
weisen, kann seinen Grund einfach in der grossen Schnel-
ligkeit haben, mit welcher Ozonisation und Oxydation sich
auf einander folgen, so dass es den Anschein hat, als ob
die beiden Vorgänge gleichzeitig stattfänden.

In dieser Beziehung ist das verschiedenartige Ver-
halten des Terpentinöles und des Benzoylwasserstoffes
sehr belehrend. Ersteres vermag, wie wohl bekannt, O in
$\overset{o}{O}$ überzuführen und mit diesem $\overset{o}{O}$ als solchem längere
Zeit (Monate lang) in der Kälte verbunden zu bleiben, weil
unter diesen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nur sehr
langsam auf das mit ihm vergesellschaftete Oel wirklich
oxydirend einwirkt. Desshalb lässt sich auch das Terpen-
tinöl bei niedrigen Temperaturen verhältnissmässig so
stark mit $\overset{o}{O}$ beladen und kann ihm dieses $\overset{o}{O}$ durch oxy-
dirbare Materien entzogen werden.

Das Bittermandelöl lässt sich nach obigen Angaben allerdings noch viel leichter und rascher als das Terpentinöl mittelst gewöhnlichen Sauerstoffes ozonisiren, und es kann das in ihm vorhandene $\overset{o}{O}$ durch Jodkaliumkleister und Guajaktinctur noch nachgewiesen werden; allein dieser ozonisirte Sauerstoff wird so rasch zur Oxydation des Benzoylwasserstoffes verbraucht, dass man selbst bei niedern Temperaturen nicht lange warten darf, um ihn noch als solchen im Oel anzutreffen.

Würde im Bittermandelöl die Oxydation der Ozonisation noch viel rascher folgen, d. h. fielen beide Vorgänge der Zeit nach noch viel näher zusammen, als dies in Wirklichkeit geschieht, so sieht man leicht ein, dass es den Anschein haben müsste, als ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher das Bitermandelöl zu Benzoësäurehydrat oxydirte und dieser chemischen Action die Ozonisation jenes Elementes nicht vorausginge.

Das Stibäthyl und ähnliche Verbindungen der Alkoholradikale mit metallischen Elementen, welche Verbindungen bekanntlich selbst bei niedrigen Temperaturen scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff so rasch oxydirt werden, liefern ein schlagendes Beispiel dieser Art; denn in ihnen lässt sich kein $\overset{o}{O}$ als solches anhäufen, weil die Ozonisation von O und die Oxydation des Stibäthyls u. s. w. so rasch auf einander folgen, dass beide Vorgänge gleichzeitig stattzufinden scheinen.

Durch die Anwendung eines kleinen Kunstgriffes ist es jedoch leicht zu zeigen, dass auch in diesem Falle die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes der Oxydation des Stibäthyles u. s. w. vorangeht. Zu diesem Behufe braucht man blos in verdünnte Indigotinctur einige Tropfen jener Verbindung einzuführen und das Gemenge mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zu schütteln, unter welchen Umständen das Indigoblau gerade so zerstört wird, als ob dasselbe mit Phosphor oder Bittermandelöl und O oder auch mit blossem $\overset{o}{O}$ in Berührung gesetzt worden wäre. Der durch das Stibäthyl ozonisirte Sauerstoff theilt sich unter den erwähnten Umständen

zwischen diesem Radikal und dem Indigoblau, letzteres [illegible] Isatin oxydirend.

Bei diesem Anlasse bringe ich noch die von mir sch[illegible] vor Jahren ermittelten Thatsachen in Erinnerung, wel[illegible] zu der im Eingange dieser Mittheilung aufgestellten Fr[illegible] in nächster Beziehung stehen, und denen gemäss [illegible] Reihe organischer Substanzen, die schon bei gewöhnlich[illegible] Temperatur in der atmosphärischen Luft sich oxydir[illegible] fähig sind, die ihnen beigemengte Indigotinctur zu z[illegible] stören, wie z. B. die Weinsäure, das Leinöl, die Oelsäu[illegible] gewöhnlicher Wein, Bier u. s. w. Es wirken daher di[illegible] Materien, wenn auch dem Grade nach schwächer, do[illegible] der Art nach wie der in der atmosphärischen Luft sch[illegible] bei gewöhnlicher Temperatur sich oxydirende Phosph[illegible] der Benzoylwasserstoff, das Terpentinöl, das Stibäth[illegible] u. s. w., und natürlich führen auch diese Thatsachen [illegible] dem gleichen Schlusse, welchen wir aus den oben erwäh[illegible] ten Erscheinungen gezogen haben, zu dem Schlusse näm[illegible] lich dass die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoff[illegible] jeder scheinbar durch ihn bewerkstelligten Oxydation vor[illegible] ausgehe.

Zum Schlusse sei mir gestattet, an die voranstehende Mittheilung noch einige Bemerkungen zu knüpfen, von welchen ich glaube, dass sie sich uns gleichsam von selbst aufdringen, wenn wir die weiter oben besprochenen, wie überhaupt in der neuesten Zeit ermittelten und auf die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes sich beziehenden Thatsachen einer unbefangenen Betrachtung unterwerfen.

Der ungeheuern Massenhaftigkeit und allgemeinen Verbreitung des freien Sauerstoffes halber würde offenbar das Bestehen so vieler oxydirbarer Materien in der atmosphärischen Luft eine Unmöglichkeit sein, wäre jener elementare Körper in dem normalen Zustande seines Vorkommens der chemischen Verbindung leicht fähig: es müssten die meisten Stoffe einfacher und zusammengesetzter Art in diesem Sauerstoffmeer sich oxydiren und könnte von dem Bestande einer organischen Welt, wie die

vorhandene ist, der Oxydirbarkeit ihres Materiales wegen, durchaus keine Rede sein.

Sollte die jetzige Ordnung der irdischen Dinge ermöglicht werden, so durfte der in reichlichster Fülle überall gegenwärtige Grundstoff der Erde nicht in einem chemisch thätigen Zustande vorkommen, musste derselbe unter den gewöhnlichen Umständen gegen die übrigen Elemente und deren Verbindungen gleichgültig sein.

Da aber der heutige Haushalt der Natur es durchaus auch wieder erfordert, dass der atmosphärische Sauerstoff in die mannichfaltigste Wechselwirkung mit einer grossen Zahl von Materien trete, so musste die chemische Thätigkeit dieses Urstoffes an bestimmte Bedingungen geknüpft werden und auf das Feinste berechnet sein, wo die allverbreitete Substanz zu oxydiren, wo sie wirkungslos zu bleiben habe.

Diese Einschränkung der chemischen Wirksamkeit des Sauerstoffes in möglichst feste Grenzen ist für die organische Natur im Allgemeinen und für die Thierwelt insbesondere von unerlässlichster Nothwendigkeit; denn gewisse Theile des thierischen Körpers müssen zum Behufe seines Bestandes ohne Unterlass in Oxydation begriffen sein, und es darf dieselbe eben so wenig über gewisse Gränzen hinaus gehen, als diese nicht erreichen. Würde durch irgend eine Ursache auf einmal die ganze Masse des atmosphärischen Sauerstoffes in den ozonisirten Zustand versetzt, so müsste schnelle Vernichtung alles organischen und namentlich des thierischen Lebens die unmittelbarste und unausbleibliche Folge dieser Veränderung sein; denn bei der oxydirbaren Natur des sämmtlichen organischen Materiales träte unter solchen Umständen überall Oxydation ein und somit auch da, wo sie ohne Gefährdung des Organismus entweder gar nicht stattfinden oder gewisse Grenzen nicht überschreiten darf. Stirbt doch ein Kaninchen schon an den Folgen eines Complexes heftigster Entzündungen, nachdem das Thier nur eine Stunde lang atmosphärische Luft eingeathmet hat, welche höchstens $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichtes an thätigem Sauerstoff enthält. Neuere Forschungen haben es in hohem Grade wahr-

scheinlich gemacht, dass in dem Blute der Thiere Substanzen vorhanden seien mit dem Vermögen begabt, den eingeathmeten unthätigen Sauerstoff der Atmäsphäre in ähnlicher Weise zu verändern, wie der Phosphor und auch manche organischen Materien, z. B. das Bittermandelöl, dies thun, d. h. welche den Sauerstoff da thätig machen, wo er zur Förderung der Lebenszwecke Oxydationswirkungen hervorbringen soll.

Nur unter solchen Umständen scheint es möglich zu sein, dass ein aus oxydirbaren Materien zusammengesetzter Organismus in dem sauerstoffhaltigen Luftmeer bestehe, ohne von diesem vernichtet zu werden, und kann es geschehen, dass im lebenden Thiere Oxydationsvorgänge erfolgen und dennoch auf bestimmte Oertlichkeiten eingeschränkt bleiben.

Freilich ohne das Vorhandensein von Substanzen, welche vermögen O in $\dot{O}$ überzuführen, würde ein Thier mitten in einem Ocean des reinsten aber unthätigen Sauerstoffes eben so rasch ersticken, als dies in einem luftleeren Raume geschähe.

Wenn es für den Forscher irgend eines Gebietes der Natur nicht dem geringsten Zweifel unterliegt, dass alle ihre Theile in der innigsten Zweckbeziehung zu einander stehen, dass Absichtlichkeit und weisse Berechnung aus jeder ihrer Einrichtungen hervorleuchte, und wenn ebenfalls gewiss ist, dass die eigentliche Wissenschaft gerade in der Kenntniss der Zweckbeziehungen der verschiedenen Theile der Natur zu einander bestehe, so dürfte wohl kaum Jemand in Abrede stellen, dass auch den Erscheinungen des terrestrischen Chemismus teleologische Verhältnisse zu Grunde liegen und deren Aufdeckung von der grössten Wichtigkeit sei. Dass eines der wichtigsten dieser Verhältnisse eben in der Doppelnatur des Sauerstoffes auf das Augenfälligste zu Tage trete, d. h. in der Fähigkeit dieses Elementes, in einem chemisch thätigen und unthätigen Zustande zu existiren ist eine Ansicht, zu der ich mich offen bekenne.

XLVII.
Chemische Notizen.

Von

Dr. **Julius Löwe.**

(Im Auszuge aus d. Jahresber. d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1856—57.

I. Ueber das Verhalten des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes zu einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak.

Bekanntlich lässt sich das trockene basisch-salpetersaure Wismuthoxyd (*Bismuthum nitricum praecipitatum*) mit reinem kalten Wasser nicht auswaschen, ohne eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Das Präparat verwandelt sich dabei in ein basischeres Salz. Das ablaufende Waschwasser besitzt deutlich saure Reaction und trübt sich unter Auscheidung eines weissen sauren Salzes. Setzt man jedoch dem kalten Wasser, welches man mit dem basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd in Berührung bringt, etwas salpetersaures Ammoniak hinzu und zwar in dem Verhältniss von 1 Theil des Salzes auf 500 Theile Wasser, so kann man schon grosse Mengen dieser Lösung in Anwendung bringen, ohne dass eine Aenderung in der Zusammensetzung des Wismuthsalzes stattfindet; hat man das Salz mit reinem Wasser behandelt, wodurch man, wie bekannt, ein trübes Filtrat erhält, so kann man aus letzterem durch einen kleinen Zusatz von festem salpetersauren Ammoniak das Wismuth so vollständig entfernen, dass man in der von dem weissen Präcipitate abgegossenen Flüssigkeit durch Schwefelammonium nicht eine Spur von Wismuthoxyd nachzuweisen im Stande ist.

3,7152 Grm. *Bism. nitric. praecipitat.*, nach Vorschrift der preussischen Pharmacopoe bereitet, gaben nach dem Glühen im Platintiegel einen Rückstand, bestehend aus 2,9744 Grm. Wismuthoxyd, somit enthielt dasselbe in 100 Theilen

80,059 Wismuthoxyd. Es wurden nun 3,0094 Grm. des trockenen ungeglühten Salzes auf einem Filtrum mit 1000 C. C. wässriger salpetersaurer Ammoniaklösung von oben angegebener Concentration ausgewaschen. Das Filtrat blieb klar und ohne Reaction auf Lakmuspapier. Gelbes Schwefelammonium gab darin weder eine schwache Trübung von ausgeschiedenem Schwefel noch die geringste Schwärzung und Ausscheidung von Schwefelwismuth. Das nach dem Auswaschen auf dem Filtrum zurückgebliebene Salz wurde nur zwischen Fliesspapier unter der Presse ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Es hatte durch das Auswaschen weder von seiner ursprünglichen schönen weissen Farbe noch von seiner lockeren Beschaffenheit das Geringste eingebüsst. Nach dem Glühen gab es einen Rückstand von 2,4084 Grm. Wismuthoxyd, und somit enthielt es in 100 Theilen = 80,028 Grm. Wismuthoxyd.

Als ich versuchte das trockene basisch-salpetersaure Wismuthoxyd mit einer warmen wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak von angeführter Stärke und selbst noch concentrirter (1 Th. NH_4O,NO_5 gelöst in 100 C. C. Wasser) auszuwaschen, konnte dieses nicht geschehen, ohne dass nicht im Filtrate, obschon dieses klar war, durch Schwefelammonium sich geringe Mengen von Wismuthoxyd hätten nachweisen lassen; wodurch somit eine theilweise Löslichkeit und Zersetzung des Salzes mit warmem Wasser, selbst bei Gegenwart geringerer oder grösserer Mengen von salpetersaurem Ammoniak constatirt wurde. Salpetersaures Ammoniak ferner bei Gegenwart von etwas freier Salpetersäure verhindert die theilweise Löslichkeit des basischen Salzes nicht, denn je nach der in Anwendung gekommenen Menge der Säure lassen sich im Filtrate durch Ammoniak und Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffgas bald geringere bald grössere Ausscheidungen von braunschwarzem Schwefelwismuth erzeugen, und so wie die Anwesenheit von freier Salpetersäure wirken in gleicher Weise einzelne der anderen selbst schwächeren Säuren. — Zersetzt man krystallisirtes neutrales salpetersaures Wismuthoxyd von der Zusammen-

setzung $BiO_3 3NO_5 + 9HO$ in einer Porcellanschale mit der in der Pharmacopoe vorgeschriebenen Menge warmen Wassers, dampft die über dem ausgeschiedenen basischen Salze stehende saure Flüssigkeit bei Gegenwart der entstandenen weissen Fällung im Wasserbade zur Trockne ab, nimmt darauf den Rückstand mit etwas grösserer Menge von Wasser auf, dampft darauf wieder bei derselben Temperatur ab und wiederholt dieses 2 — 3 mal, bis der im Wasserbade trockne weisse Rückstand nicht die geringste Menge von freier Salpetersäure durch den Geruch zu erkennen giebt, so erhält man eine Salzmasse von schön weisser Farbe, lockerer Beschaffenheit und deutlich krystallinischer Textur, ganz dem durch heisses Wasser gefällten basischen salpetersauren Wismuthoxyde ähnlich. Eine grössere Menge eines theils durch Auflösung von reinem metallischen Wismuthoxyd, theils von reinem basischen Salze in Salpetersäure bereiteten Salzes wurde nach öfterem Fällen mit Wasser, Abdampfen bis zur Entfernung aller angewandten Säuren u. s. w. nach dem völligen Erkalten mit wässeriger Lösung von salpetersaurem Ammoniak etwa ½ Stunde in Berührung gelassen, noch mehrmals damit abgewaschen, auf einem Filter gesammelt und zwischen Fliesspapier unter der Presse getrocknet. 3,2896 Grm. gaben beim Glühen 2,6472 Grm. = 80,471 p. C. Wismuthoxyd. Der gefundene Procentgehalt von Wismuthoxyd entspricht sehr nahe der von Jansen angenommenen Formel des Salzes mit 3 Aeq. Krystallwasser $= [2(5BiO_3 3NO_5 + 6HO) + (BiO_3 3NO_5)]$, welches in 100 Theilen Wismuthoxyd enthält = 80,430. Es ist nicht gerade nothwendig zur Bildung dieses Salzes, dass man im Anfange zur Fällung die Menge des heissen Wassers anwendet, welches die Pharmacopoe vorschreibt, es kann dieses auch mit geringerer Menge geschehen. Immerhin muss jedoch beachtet werden, dass man den Zusatz des Wassers so oft erneuern und wieder verdampfen muss, bis das neutrale Salz vollständig zersetzt und alle freie Salpetersäure abgedampft ist. Es ist nicht schwer zu erkennen, ob das Aufgiessen von Wasser zu erneuern ist, denn die trübe milchweisse Farbe, welche der Rückstand in Berüh-

rung mit neuen Quantitäten von Wasser annimmt, als Zeichen der noch nicht völligen Zersetzung di wonach also ein erneuter Zusatz von Wasser erforde ist. Diese Methode zur Darstellung des *Bismuthum nit praecipitatum*, welches nach meinen Versuchen ein unt haftes Präparat liefert, bietet den Vortheil, dass ma ganze Menge des durch Salpetersäure gelösten Me in Form von basischem Salze gewinnt, während ma jetzt das saure Salz der Lösung verloren gab.

II. Ueber die quantitative Bestimmung des Wismuthox

Das vorher beschriebene Verhalten einer salp sauren Wismuthoxydlösung macht es möglich, nach fo der Methode das Wismuthoxyd quantitativ zu bestin

Man dampft die salpetersaure Wismuth-Lösur einer Porcellanschale im Wasserbade so weit ab, bi neutrale Salz von Syrupconsistenz zurückbleibt. I wird darauf mit destillirtem warmen Wasser überg und die dadurch entstehende feste milchweisse M mittelst eines Glasstabes von den Wänden der S durch vorsichtiges Reiben abgelöst. Man dampft na neutem Zugiessen von Wasser abermals im Wasse ab, und wiederholt das Ausfällen und Abdampfen 3—4 Mal. Die so bleibende weisse trockne krystalli Salzmasse lässt man noch so lange auf dem heisser serbade stehen, bis durch den Geruch sich keine ve pfende Salpetersäure mehr wahrnehmen lässt. I lässt man den Inhalt der Schale völlig erkalten u giesst ihn dann mit einer kalten Lösung von sal saurem Ammoniak (1 Th. Salz gelöst in 500 Th. W lässt ihn damit kurze Zeit in Berührung, filtrirt dan wäscht mit Lösung von salpetersaurem Ammoniak Folgende Resultate wurden nach dieser Methode m nem Oxyd erhalten:

Genommen BiO_3.	Gefunden.	Proc.
0,7398	0,7396	99,973
0,5258	0,5254	99,922
1,1330	1,1327	99,973
2,1200	2,1198	99,990

Die Filtrate gaben mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffwasser keine Spur Wismuthoxyd zu erkennen.

Hat man das Wismuth in Form von Schwefelwismuth, gemengt mit freiem Schwefel vorliegen, so oxydirt man dasselbe mit starker Salpetersäure in einer Porcellanschale und erwärmt so lange im Wasserbade, bis der Schwefel sich mit reiner hellgelber Farbe abgeschieden hat. Man dampft bei zu grosser Menge überschüssiger freier Salpetersäure einen Theil derselben durch Erhitzen im Wasserbade ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, fällt mit salpetersaurem Baryt die Schwefelsäure aus und filtrirt die Lösung von dem Rückstand, bestehend aus Schwefel und schwefelsaurem Baryt, ab, während man das Filter noch mit Wasser und verdünnter Salpetersäure aussüsst. Das Filtrat fängt man in einer untergestellten Porcellanschale auf und dampft in dieser die salpetersaure Lösung des Wismuthoxydes im Wasserbade, wie bereits angegeben, zur Gewinnung des basischen Salzes ab. Das auf einem Filter gesammelte basisch salpetersaure Salz wird mit der wässerigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak ausgewaschen.

III. Ueber die quantitative Trennung des Wismuthoxydes vom Bleioxyde.

Die salpetersaure Lösung beider Oxyde wird in einer Porcellanschale im Wasserbade verdampft, der trockne Rückstand durch destillirtes Wasser aufgenommen, dieses wieder abgedampft u. s. w., wie unter No. II. angegeben. Ist alle freie Salpetersäure ausgetrieben und der Rückstand von Wismuth vollständig in basisches Salz übergeführt, so lässt man die Schale mit Inhalt erkalten, übergiesst sie darauf mit kalter wässeriger salpetersaurer Ammoniaklösung von bekannter Zusammensetzung und lässt letztere einige Zeit mit dem festen Rückstande in Berührung, damit das lösliche salpetersaure Bleioxyd vollständig von ihr aufgenommen werden kann. Man filtrirt die Lösung des salpetersauren Bleioxydes ab, und wäscht das unlöslich gebliebene basische salpetersaure Wismuthoxyd mit Lösung von salpetersaurem Ammoniak aus. Das Blei-

oxyd kann aus der Lösung als schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden.

Man darf hier die Lösung des salpetersauren Ammoniaks nicht concentrirter nehmen, als 1 Theil auf 50 Theile Wasser, und das Aussüssen des salpetersauren Wismuthoxydes nicht zu lange fortsetzen, indem sich sonst bei Fällung des Bleies mittelst Schwefelsäure zu viel schwefelsaures Ammoniak bildet, welches Salz bekanntlich lösend auf das schwefelsaure Bleioxyd, unter Bildung eines Doppelsalzes wirkt. Man kann aus dem Filtrate von dem schwefelsauren Bleioxyd das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff oder ein Tröpfchen Schwefelammonium als Schwefelblei fällen, darauf mittelst Salpetersäure oxydiren, diese unter Zusatz von ein wenig verdünnter Schwefelsäure abdampfen und diesen Rest von schwefelsaurem Bleioxyd der anfänglich erhaltenen Menge zugeben.

Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurden die reinen Oxyde angewandt, und mit diesen nachstehende Resultate erhalten:

Oxyde.	Genommen.	Gefunden.	Proc.
BiO_3	0,800	0,7998	99,975
PbO	1,0882	1,0874	99,927

IV. Ueber die quantitative Trennung des Wismuthoxydes von Kupfer-, Blei- und Cadmiumoxyd.

Die salpetersaure Lösung der Oxyde wird durch Abdampfen im Wasserbade, wie angeführt, behandelt. Hat man die Zersetzung mit Wasser für das Wismuthoxyd genugsam wiederholt, so lässt man den trocknen Rückstand in der Porcellanschale so lange auf dem heissen Wasserbade stehen, bis alles neutrale salpetersaure Kupferoxyd, dessen Zersetzung bekanntlich schon bei 65° C. beginnt, vollständig in blaugrünes basisches Salz übergegangen ist und bei Zusatz sodann von destillirtem Wasser keine blaue Auflösung von neutralem, salpetersauren Kupferoxyd mehr entsteht. Man lässt, sobald die Zersetzung beendet, den Rückstand in der Schale erkalten, behandelt ihn darauf mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Ammo-

[redacted], filtrirt, wäscht mit gleicher Lösung aus und so fort. [redacted] Filtrate bestimmt man das Bleioxyd durch Schwefelsäure und nach dem Abdampfen u. s. w. das Cadmiumoxyd durch kohlensaures Kali. Den Rückstand von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd und Kupferoxyd löst man in verdünnter Salpetersäure und trennt die beiden Oxyde durch kohlensaures Ammoniak oder Cyankalium, wie bekannt. Nach ausgeführten Versuchen wurden nachstehende Resultate erhalten.

Oxyde.	Genommen.	Gefunden.	Proc.
BiO_3	1,3250	1,3277	99,978
CuO	0,9724	0,9720	99,958
PbO	0,5376	0,5374	99,963
CdO	0,8500	0,8489	99,989

Mit chromsaurem Kali lässt sich hier die Bestimmung des Wismuthoxydes nicht ausführen, indem die Anwesenheit von Kupferoxyd die Bildung von unlöslichem, basisch-chromsauren Kupferoxyd veranlasst, welches dem basisch-salpetersauren Wismuthoxyde sich beimischt. — Es war von dieser Bestimmung erst noch festzustellen, ob das neutrale salpetersaure Kupferoxyd beim Erhitzen im Wasserbade bei 100° C. auch vollständig in unlösliches, basisch salpetersaures Salz umgewandelt wird. Es wurden 10 Grm. reines Kupferoxyd in Salpetersäure gelöst, im Wasserbade abgedampft, mit Wasser aufgenommen, wieder abgedampft und so fort, wie dieses Verfahren die Anwesenheit des Wismuthoxydes erforderlich macht. Der zuletzt erhaltene bläulichweisse Rückstand wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser öfters ausgewaschen. Ein Theil des Filtrats gab bei Zusatz von Ferrocyankalium nur eine schwach röthliche Färbung, ohne dass sich selbst nach 24 Stunden ein rother Niederschlag ausgeschieden hätte. Das auf dem Filtrum ausgewaschene und bei 100° C. getrocknete basische Kupfersalz wurde in 2 abgewogene Portionen getheilt und durch Glühen der Kupfergehalt ermittelt. Es wurde gefunden in 100 Theilen:

I.	II.
CuO = 66,186	= 66,179

Mittel = 66,1825.

Legt man für die Zusammensetzung dieses Salzes die Gerhardt'sche Formel zu Grunde = $4CuO, NO_5 + 3A$, so verlangt diese in 100 Theilen CuO = 66,221.

Um die Methode der Bestimmung des Kupferoxyds noch genauer zu prüfen, wurden 1,2056 reines Kupferoxyd durch Glühen von basich salpetersaurem Salz erhalten, in Salpetersäure gelöst und die Lösung im Wasserbade zur Verjagung der freien Säure und zur Umwandlung des neutralen Salzes in basisches Salz abgedampft. Der trockne grünlichweisse Rückstand wurde öfters mit destillirtem Wasser übergossen und dieses wieder abgedampft. Der geglühte Rückstand gab:

CuO	=	1,2055;
Differenz	=	0,0001;
Procent	=	99,9918.

V. Ueber die Auflöslichkeit des schwefelsauren Bleioxydes in einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

Behandelt man schwefelsaures Bleioxyd mit einer mässig concentrirten kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natron in Wasser, so wird das schwefelsaure Bleioxyd vollständig davon aufgelöst. Unterstützt man die Lösung durch mässiges Erwärmen auf 30 — 36° C., so erfolgt die Aufnahme des schwefelsauren Bleioxydes schneller, beim Sieden jedoch schwärzt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung geringer Mengen von Schwefelblei. Eine klare filtrirte Lösung trübt sich nach einiger Zeit beim Stehen unter Luftzutritt ebenfalls unter Ausscheidung von etwas Schwefelblei. Ebenso scheidet sich selbst nach längerem Sieden dieser Lösung durchaus nicht alles Bleioxyd in Form von Schwefelblei aus; sondern ebenfalls nur ein kleiner Antheil, während der grösste Theil des Oxydes gelöst bleibt. Die Lösung des schwefelsauren Bleioxydes in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron beruht auf einer gegenseitigen Zersetzung, es bildet sich schwefelsaures Natron und unterschwefligsaures Bleioxyd, welches sich in dem überschüssig zugesetzten unterschwefligsauren Natron zu dem bekannten Doppelsalze auflöst. Säuren scheiden unter Entbindung von schwefliger Säure

und Zersetzung des Lösungsmittels schwefelsaures Bleioxyd gemengt mit freiem Schwefel aus. Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff erzeugen in der klaren Auflösung einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelblei; neutrales und saures chromsaures Kali einen gelben von chromsaurem Bleioxyd. Bei Anwendung des letzteren Salzes schwärzt sich der gelbe Niederschlag leicht nach einiger Zeit. Metallisches Zink scheidet aus der Auflösung metallisches Blei aus, gemengt mit kleinen Antheilen von Schwefelblei. Kohlensaure Alkalien fällen kohlensaures Bleioxyd und Jodkalium gelbes krystallinisches Jodblei.

VI. Ueber die qualitative Trennung des Quecksilber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumoxydes.

In dem Gange der qualitativen Analyse, bei welchem man die salpetersaure Auflösung der ursprünglichen Schwefelmetalle zur Abscheidung und Nachweisung des Bleioxyds mit Schwefelsäure versetzt, entsteht bei Anwesenheit grösserer Mengen von Wismuthoxyd in so fern leicht eine Täuschung, dass ein Theil des Wismuthoxyds bei Zusatz von Schwefelsäure entweder sogleich oder nach einiger Zeit in Form von basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd ($BiO_3 2SO_3 + 3HO$ oder $BiO_3SO_3 + HO$ Heintz) gefällt wird. Weit leichter noch wird ein Irrthum herbeigeführt, wenn man in dieser Gruppe die Nachweisung und Abscheidung des Silbers einschaltet, indem das bei Zusatz von Salzsäure entstehende schwerlösliche basische Chlorwismuth ($BiCl_3 2BiO_3$) die Möglichkeit der Täuschung für den weniger Geübten vermehrt. Das Verhalten des durch Abdampfen gewonnenen basisch salpetersauren Wismuthoxyds zu einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak nach No. II. gestattet hier eine nach mehreren ausgeführten Analysen sehr vollständige und genaue qualitative Trennung. Obgleich diese Methode durch das öftere Abdampfen im Wasserbade etwas zeitraubender ist, als die bis jetzt übliche, so glaube ich dennoch, sie in Vorschlag bringen zu dürfen, sobald es sich um eine genaue Nachweisung und Abscheidung genannter Oxyde handelt. Wir gehen also bei Mittheilung des Ganges von der Annahme

aus, dass genannte Oxyde in Form von Schwefelmetallen zur Trennung vorliegen, durch Schwefelwasserstoff nur aus saurer Lösung gemeinschaftlich gefällt, oder noch durch Schwefelammonium (Schwefelkalium) von Zinn, Arsenik, Antimon etc. getrennt. Die ausgewaschenen Schwefelmetalle werden in einer Porcellanschale mit concentrirter Salpetersäure zersetzt und der Ueberschuss der Säure im Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser behandelt und darauf wieder abgedampft und dieses 3 — 4 Mal. Nach dem letzten Verdampfen der aufgegossenen Flüssigkeit lässt man den trocknen Rückstand noch so lange auf dem heissen Wasserbade stehen, bis der schwarze Rückstand (Schwefelquecksilber) keinen Geruch von entweichender Salpetersäure mehr zu erkennen giebt und alles salpetersaure Kupferoxyd vollständig in basisches Salz übergeführt ist. Darauf lässt man den Inhalt der Schale erkalten, übergiesst ihn mit einer Lösung von einem Theil salpetersaurem Ammoniak in 500 Theilen Wasser und filtrirt. Bei grösseren Mengen von Bleioxyd ist diese Lösung farblos, bei kleineren hingegen blau; indem die durch Oxydation der Schwefelmetalle entstandene Schwefelsäure beim Eindampfen einen Theil des basischen Kupfersalzes unter Bildung von schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt. Für diesen Fall giebt man zu der blauen Auflösung 1—2 Tröpfchen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Baryt hinzu und dampft sie nochmals bis zur Entfernung der Salpetersäure des hierdurch gebildeten neutralen salpetersauren Kupferoxyds und dessen Umwandlung in basisches Salz im Wasserbade zur Trockne ab. Man darf bei angeführter Blaufärbung der Lösung überzeugt sein, in letzterer durch Schwefelsäure kein Bleioxyd mehr aufzufinden, indem der ganze Antheil des vorhanden gewesenen gelösten Bleioxyds bereits in Form von schwefelsaurem Bleioxyd im unlöslichen Rückstande enthalten ist, denn sonst könnte die Flüssigkeit keine freie Schwefelsäure enthalten und kein Kupferoxyd in Auflösung gebracht haben.

A. Behandlung des Filtrats.

Man setzt zu der von dem unlöslichen basisch-salpetersauren Wismuthoxyd, Kupferoxyd, schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure in nicht zu grossem Ueberschusse. Ein entstehender weisser Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt und welcher sich nach öfterem Auswaschen mit Wasser durch Schwefelammonium schwärzt, zeigt das Vorhandensein von Bleioxyd an. In der von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder Einleiten von Schwefelwasserstoffgas an einem hierdurch entstehenden gelben Niederschlage die Anwesenheit des Cadmiumoxyds. Dampft man die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung zur Entfernung der freigewordenen Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und prüft darauf durch Schwefelwasserstoff auf Cadmiumoxyd, so erscheint der Niederschlag von Schwefelcadmium meist reiner gelb gefärbt, indem die Flüssigkeit auf diese Weise frei ist von geringen Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd, welches durch die freigewordene Salpetersäure mit in die Lösung übergegangen und unter späterer Bildung von Schwefelblei die gelbe Farbe des Schwefelcadmiums etwas missfarbig erscheinen lässt.

B. Behandlung des in der wässrigen Auflösung von salpetersaurem Ammoniak unlöslichen Rückstandes.

Man übergiesst denselben mit verdünnter Salpetersäure und filtrirt von dem unlöslichen Rückstande, bestehend aus Schwefelquecksilber und schwefelsaurem Bleioxyd, ab. Das salpetersaure Filtrat theilt man in 4 Portionen und giebt zu der ersten etwas Salzsäure und eine grössere Menge von destillirtem Wasser. Eintretende Trübung der Lösung deutet auf Wismuthoxyd. Enthält die Lösung zu viel freie Salpetersäure, so ist es gut, diese theilweise vor dem Zusatze des Wassers mit etwas Aetzammoniak zu neutralisiren. Die zweite Portion versetzt

man mit einer Auflösung von neutralem chromsaurem Kali im Ueberschusse; ein sich bildender hellgelber Niederschlag, welcher sich in einer grösseren Menge hinzugesetzter Salpetersäure klar auflöst, deutet ebenfalls auf Wismuthoxyd. Auch bei Ausführung dieser Reaction ist es rathsam, die überschüssige freie Salpetersäure vor dem Zusatz des neutralen chromsauren Kalis durch eine Lösung von kohlensaurem Kali zum Theile zu neutralisiren oder im anderen Falle, wie angegeben, das neutrale chromsaure Kali im Ueberschusse anzuwenden, indem sonst das gebildete chromsaure Wismuthoxyd in der überschüssigen Säure gelöst bleibt. Die dritte Portion versetzt man mit Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction; ein hierdurch entstehender weisser Niederschlag und eine blaue Lösung giebt mit einer Reaction die Anwesenheit von Wismuthoxyd und Kupferoxyd an. Sollte jedoch die anwesende Menge des Kupferoxydes sehr klein sein und in diesem Falle über die blaue Färbung der ammoniakalischen Lösung ein Zweifel herrschen, so bringt man zu der vierten Portion Ferrocyankaliumlösung; ein rothbrauner Niederschlag oder eine Röthung der Flüssigkeit stellt die Anwesenheit des Kupferoxyds fest.

Den in Salpetersäure unlöslich gebliebenen Rückstand von Schwefelquecksilber und schwefelsaurem Bleioxyd wäscht man mit verdünnter Salpetersäure und zuletzt mit Wasser mehrmals ab, und behandelt ihn alsdann mit einer mässig concentrirten kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, filtrirt nach einiger Zeit ab und prüft das Filtrat durch chromsaures Kali auf Blei. Das in der Auflösung des Natronsalzes unlöslich gebliebene schwarze Schwefelquecksilber wäscht man mit destillirtem Wasser ab, trocknet es und mischt es mit trocknem kohlensauren Natron, um durch Glühen in einer geschlossenen Glasröhre auf Quecksilber zu prüfen. Hat man Grund auch hier noch das Vorhandensein von Zinnoxyd anzunehmen, indem die Trennung desselben durch Schwefelammonium von den genannten Metallen dieser Gruppe oft, wie bekannt, schwierig und unvollständig erfolgt; so schneidet man nach dem Glühen die Spitze der Röhre ab, löst den

geschmolzenen Rückstand in Wasser und sucht weiter auf Zinn zu prüfen.

VII. Ueber die Prüfung auf Jod durch Stärkekleister und salpetrige Salpetersäure bei Anwesenheit organischer Substanzen.

Die Nachweisung kleiner Mengen von Jod in einer Flüssigkeit durch salpetrige Salpetersäure und Stärkekleister bei gleichzeitiger Anwesenheit selbst geringer Quantitäten organischer Substanzen ist in vielen Fällen sehr schwierig, ja, öfters sogar nicht ausführbar in der Art, dass man, darin das Jod oder die Jodverbindung direct in der zur Untersuchung gebotenen Flüssigkeit qualitativ feststellen könnte, ohne vorher die jodhaltige Lösung unter Zusatz von etwas Aetzkali im Wasserbade in einer Platinschale abzudampfen, den trocknen Rückstand zur Zerstörung der organischen Materien zu glühen, darauf in Wasser zu lösen und dann die Prüfungen mit bekannten Reagentien in dieser Flüssigkeit vorzunehmen. So gelang es mir nie, in den Molken der Milch direct das Jod von zugesetztem Jodkalium aufzufinden, obschon die anwesende Menge desselben bei der so grossen Empfindlichkeit des Reagens hinreichend gewesen wäre, das Jod mit aller Sicherheit qualitativ festzustellen; erst nach vorausgegangenem Abdampfen und Glühen des gebliebenen Rückstandes liess sich die Gegenwart der Jodverbindung constatiren. Je nach der Natur und der Menge der organischen Substanz kommt die blaue Reaction und Bildung von Jodamylum gar nicht zum Vorschein, oder, es ist die Färbung zweifelhaft und theilweise verschieden von der des Jodamylums, auch verschwindet sie im letzten Falle oft schnell wieder. Höchst charakteristisch verhält sich in dieser Beziehung die Pyrogallussäure, von der geringe Mengen ausreichend sind, die Reaction mit Stärkekleister selbst bei grösseren Quantitäten von Jodkalium zu paralysiren. Weit weniger stark wirkt die Gallus- und Gerbsäure, bei deren Gegenwart die Reaction zwar noch eintritt, oft jedoch nach kurzer Zeit wieder verschwindet unter dunkelgelber Färbung der Flüssigkeit. Eben so lassen sich geringe Men-

gen von Jodkalium direct im Urin nicht nachweisen, die jedoch in der beim Abdampfen und Glühen gebliebenen Asche desselben die stärksten Färbungen des Stärkekleisters hervorbringen. 1 Grm. Jodkalium wurde in 1 Liter Wasser gelöst; von dieser Lösung wurden 10 C. C., also 0,01 Jodkalium entnommen und mit 150 C. C. destillirtem Wasser vermischt. Diese Lösung gab mit Stärkekleister und salpetriger Salpetersäure die stärkste Blaufärbung. Als 10 C. C. obiger Lösung statt mit Wasser mit 150 C. C. normalem frischgelassenen Urin versetzt wurden, trat keine Reaction mehr auf. Wurde weniger Urin genommen, z. B. 50—100 C. C., so kam die blaue Reaction allerdings deutlich zum Vorschein, verschwand jedoch, als die Anzahl durch neuen Zusatz auf 150 gebracht wurde, obschon die Flüssigkeit etwas freie Salpetersäure enthielt. — Auch mit Jodamylum getränkte Papiere werden von vielen Lösungen organischer Körper in kürzerer oder längerer Zeit vollständig entfärbt; besonders schnell wirkt eine verdünnte Lösung von Pyrogallussäure, ferner verschiedene Produkte der trocknen Destillation, Holzessig u. dgl. Bringt man ein mit Jodamylum getränktes und mit Essigsäure angefeuchtetes Papierstreifchen in einiger Entfernung, so dass die Temperatur nicht nachtheilig einwirkt, über den Dampf einer Cigarre, so wird es in kurzer Zeit vollständig gebleicht. Das Ansäuern mit Essigsäure hat den Zweck, die Spuren von Ammoniak zu binden, die etwa bei dieser Verbrennung sich bilden, und das Jodamylum ebenfalls zersetzen könnten. Sehr deutlich sieht man diese Erscheinung bei der Eckert'schen Jodcigarre, denn hält man an das brennende Ende der Cigarre ein mit Stärkekleister bestrichenes Papierstreifchen, so wird dasselbe nie gebläut, wenn die Dampfentwicklung am brennenden Ende sehr stark ist; wie sie jedoch schwach wird, so tritt die stärkste und deutlichste Bläuung ein. Offenbar wirken hier die Verbrennungsprodukte entfärbend auf das Jodamylum, sie lassen die Reaction nicht auftreten, die sogleich sich zeigt, wenn die Verbrennungsprodukte gegen das verdampfende Jod in Minderheit sind.

Nachschrift.

Bei einigen im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen über Nachweisung des Jod im Harne mit Lösungen von Jodkalium in Harn ergab sich, dass dabei ein etwas stärkerer Zusatz von rauchender Salpetersäure nöthig ist, um die Färbung der Stärke hervorzubringen als bei einer Lösung von Jodkalium in Wasser von gleichem Jodgehalte. In einer Mischung von 5 C. C. der vom Verf. angewendeten Jodkaliumlösung mit 150 C. C. Harn liess sich das Jod noch ganz deutlich nachweisen. Als sehr zweckmässig zum Freimachen des Jod kann ich folgende Methode empfehlen: Man versetzt den mit Stärkekleister gemengten Harn mit sehr wenig Chlorwasser oder lässt das aus Chlorwasser sich entwickelnde Gas an die Oberfläche der Flüssigkeit treten und schüttelt damit. Sobald die Bläuung einzutreten beginnt, setzt man gewöhnliche Salpetersäure hinzu, welche sofort die Flüssigkeit gleichmässig blau färbt, ohne dass ein Ueberschuss nachtheilig wäre. Das Mittel scheint zweckmässiger als die Anwendung der rauchenden Salpetersäure, da von dieser ein Ueberschuss fast eben so nachtheilig ist, als von Chlorwasser. E.

XLVIII.

Unterscheidung und Trennung des Arsens vom Antimon und Zinn.

1) *Qualitative Unterscheidung der Oxydationsstufen des Antimons von einander.* Diese geschieht nach R. Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 1.) mittelst Jodwasserstoff und salpetersauren Silberoxyd-Ammoniak. Antimonsäure und antimonsaures Antimonoxyd sind selbst geglüht leicht löslich in gelinder erwärmter Salzsäure, zu welcher Jodkalium gesetzt ist, und zwar unter starker Braunfärbung, während Antimonoxyd sich mit hellgelber Farbe löst. Da

nun das dem Antimonoxyd entsprechende Jodid SbJ_3 existirt, so muss das bei der Umsetzung der Antimonsäure in Jodid frei werdende Jod ($SbO_5 + 5HJ = SbJ_3, 5\dot{H}$ und J_2) im überschüssigen Jodkalium sich lösen. Man kann äusserst geringe Mengen vorhandener Antimonsäure so erkennen, indem man die kaum dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff oder Chloroform schüttelt, wobei in letzterem Lösungsmittel das Jod mit der bekannten Farbe sich ansammelt.

Zur Unterscheidung der Antimonsäure von Antimonoxyd oder dessen Verbindung mit Antimonsäure dient das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak. Man reibt die zu untersuchende Substanz mit Wasser zu einem Tropfen an, der auf einer Porcellanschale eingetrocknet und mit dem Silbersalz gelinde erwärmt wird. Es schwärzt sich die Stelle, sobald Antimonoxyd anwesend ist, durch die Ausscheidung von Silberoxydul. Dieses Verfahren ist auch sehr anwendbar zur Unterscheidung der nach der Marsh'schen Methode erhaltenen schwarzen Flecken. Man verdampft auf letzteren in gelinder Wärme Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht zur Trockne und behandelt den weissen Anflug mit dem erwähnten Silbersalz; Schwärzung tritt nur ein bei Anwesenheit von Antimonoxyd, während arsenige oder Arseniksäure die bekannten Fällungen mit rother oder braunrother Farbe veranlassen.

Um Zinn neben Arsen und Antimon zu erkennen, scheidet man zuvörderst nach der weiterhin anzugebenden Methode das Zinn von ihnen.

2) *Die quantitative Trennung des Arsens vom Zinn und Antimon* beruht auf der Löslichkeit des Schwefelarsens in zweifach schwefelsaurem Kali, worin weder Schwefelzinn noch Schwefelantimon sich lösen, und der Process bei dieser Lösung ist ausgedrückt durch

$$2\ddot{\dddot{A}}s \text{ und } 8\dot{K}\ddot{S}_2 = 2\dot{K}\ddot{\dddot{A}}s, 6\dot{K}\ddot{S}, S_3 \text{ und } 7\ddot{S},$$

abgesehen von andern secundären Reactionen.

Die Lösung der Schwefelmetalle in Schwefelkalium wird mit einem grossen Ueberschuss einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure eine Zeitlang im Wasserbad

digerirt und dann so lange gekocht, bis alle schweflige Säure und ungefähr ¾ des Wassers verjagt sind. Das auf dem Filter bleibende Schwefelantimon lässt sich gut auswaschen, ist aber Schwefelzinn zugleich oder letzteres allein vorhanden, so muss, damit es nicht durch's Filter gehe, mit concentrirter Kochsalzlösung völlig ausgewaschen und schliesslich die eingesaugte Kochsalzlösung durch mit etwas freier Essigsäure versetzte essigsaure Ammoniaklösung entfernt werden. Diese letzte Waschflüssigkeit wird nicht mit der arsenige Säure und kochsalzhaltigen vermischt, weil wegen Umsetzung von essigsaurem Ammoniak in Schwefelammonium die arsenige Säure mittelst Schwefelwasserstoff aus der essigsauren Flüssigkeit nicht völlig abscheidbar ist. Aus der kochsalzhaltigen Lösung wird die arsenige Säure unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt.

3) *Methode der quantitativen Bestimmung des Antimons.* Am besten wird das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd gewogen, da dieses durch Glühen weder flüchtig noch zersetzt wird. Aber es ist wichtig, eine sichere Methode zur leichten Umwandlung des Schwefelantimons, als welches doch die Antimonverbindungen gewöhnlich abgeschieden werden, in jene Oxydationsstufe anzuwenden. Der Verf. empfiehlt dazu folgende zwei; entweder wird das Antimonsulphür a) mittelst rauchender Salpetersäure oder b) mittelst Quecksilberoxyds oxydirt.

a) Die getrocknete Substanz übergiesst man in einem gewogenen Porcellantiegel mit der 8—10fachen Menge rauchender Salpetersäure, bedeckt den Tiegel mit einem concaven Deckel und lässt im Wasserbad allmählich verdunsten. Der weisse Rückstand von Antimonsäure und Schwefelsäure wird durch Glühen leicht in die verlangte Verbindung umgewandelt. Um die Entzündung zu vermeiden, ist es rathsam, vor dem Zusatz der rauchenden Säure das Schwefelmetall mit 4—5 Tropfen Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht zu befeuchten. Eine völlige Oxydation mittelst der letzteren Säure zu Antimonsäure gelingt kaum und es ist daher bei deren Anwendung stets eine Verflüchtigung von schwefelsaurem Antimonoxyd zu fürchten. Aus-

serdem scheidet sich wegen des höhern Kochpunkts dieser Säure von 1,42 spec. Gewicht ein Theil Schwefel in Tropfen aus und dieser wirkt, da er nur sehr schwer und langsam sich oxydirt, beim Glühen reducirend auf das schon entstandene Oxyd.

b) Fein gepulvertes Schwefelantimon wird durch Glühen mit der zur Oxydation erforderlichen Menge Quecksilberoxyd leicht oxydirt, aber unter Verpuffung; dagegen geht der Process ruhig von statten, wenn auf 1 Th. Schwefelmetall 30—50 Th. des Oxyds genommen werden. Das Glühen im Porcellantiegel geschieht bis zum Ende der Entwicklung grauer Dämpfe bei mässiger Hitze und muss zuletzt über der Glasbläserlampe vorgenommen werden, um die letzten Spuren Quecksilberoxyd zu entfernen. Schneller geht die Operation im Platintiegel, aber dann ist dieser zuvor mit einer dünnen Lage Quecksilberoxyds auszufüttern, damit er gegen den Angriff des Schwefelantimons geschützt sei.

Für beide Arten der Oxydation des Schwefelantimons ist es aber nöthig, dass dasselbe frei von beigemengtem Schwefel sei und zu diesem Zweck behandelt man es, zuvor scharf getrocknet, auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff, so lange dieser noch Schwefel auszieht.

Analytische Belege. A. Für die Bestimmung des Antimons als $\dddot{S}b\dddot{S}b$. No. 1. u. 4. vom Verf., No. 2. von Clessin, No. 3. von Jäger, No. 5. von Heydenreich. (Es ist nicht gesagt, nach welcher der beiden Oxydationsmethoden in jedem einzelnen der 3 ersten Versuche verfahren ist. D. Red.) Als Material diente zu No. 1.—3. Antimon, welches aus antimonsaurem Natron gewonnen und mit reinem Antimonoxyd umgeschmolzen war, zu No. 4. u. 5. ein sehr reines natürliches Schwefelantimon. Berechnet ist nach Dexter's Atomgewicht 1529,2.

No. 1. 0,4359 Grm. Antimon gaben 0,5487 Crm. $\ddot{\dddot{S}}b\dddot{S}b$ = 0,4349 Sb = 100,8 p. C.

No. 2. 0,5028 Grm. Antimon gaben 0,6376 Grm. $\ddot{\dddot{S}}b\dddot{S}b$ = 0,5054 Sb = 100,51 p. C.

No. 3. 0,3072 Grm. Antimon gaben 0,3888 Grm. $\ddot{\dddot{S}}b\ddot{\dddot{S}}b$ = 0,3082 Sb = 100,32 p. C.

No. 4. 0,2354 Grm. SbS_3 *) gaben 0,2132 Grm. $\ddot{\dddot{S}}b\ddot{\dddot{S}}b$ = 0,2355 $\dddot{S}b$ = 100,04 p. C.

No. 5. 0,3670 Grm. SbS_3 **) gaben 0,3313 Grm. $\ddot{\dddot{S}}b\ddot{\dddot{S}}b$ = 0,366 $\dddot{S}b$ = 99,73 p. C.

0,1993 Grm. $SbSb_3$ gaben 0,4143 $\dot{B}a\ddot{S}$ = 28,52 p. C. S.

B. Für die Trennung des Antimons vom Arsenik.

No. 1. Unreines käufliches Antimon wurde mit concentrirter Lösung von Einfach-Schwefelkalium und etwas Schwefel digerirt bis zur Lösung des Antimons und die dabei ungelösten Schwefelmetalle abgeschieden und nach gewöhnlicher Weise bestimmt. Die Lösung behandelte man wie oben sub 2 angegeben, das Schwefelantimon wurde mit Quecksilberoxyd geglüht und das scharf getrocknete Schwefelarsen sammt Filter mit rauchender Salpetersäure oxydirt (auf dieselbe Art wie es oben sub 3 für das Antimon beschrieben ist), die klare Lösung mit etwas chlorsaurem Kali gelinde erwärmt und auf die bekannte Weise mit Magnesiasalz gefällt. Die Analyse hat Heydenreich ausgeführt.

0,2315 Grm. gaben 0,1372 Grm $\ddot{\dddot{S}}b\ddot{\dddot{S}}b$, 0,0055 Grm. $(\dot{M}g_2\dot{N}H_4)\ddot{\dddot{A}}s + \dot{H}$, 0,0011 Grm. $\dot{C}u$, 0,0009 Grm. $\ddot{\dddot{F}}e$ und 0,0005 Grm. $\dot{P}b\ddot{S}$.

No. 2. Kienscherf untersuchte auf dieselbe Weise ein anderes käufliches Antimon und fand in 0,7640 Grm. 0,004 Grm. $(\dot{M}g_2\dot{N}H_4)\ddot{\dddot{A}}s + \dot{H}$, 0,1884 Grm. $\ddot{\dddot{S}}b\ddot{\dddot{S}}b$ 0,0081 Grm. $\dot{P}b\ddot{S}$ und 0,0023 Grm. $\dot{C}u$.

No. 3. Diffené analysirte ein Gemenge von 0,4322 Gr. $\ddot{\dddot{A}}s$ mit 0,3150 Grm. $\dddot{S}b$ (s. Belege A No. 4. 5), und fand 0,821 Grm. $(\dot{M}g_2\dot{N}H_4)\ddot{\dddot{A}}s + \dot{H}$ und 0,4196 Grm. $\dddot{S}b$, wovon 0,2062 Grm. 0,1392 Grm. $\ddot{\dddot{S}}b\ddot{\dddot{S}}b$ gaben.

---

*) Mit Quecksilberoxyd geglüht.

**) Mit Salpetersäure oxydirt.

No. 4. Ein antimonfreier Kobaltglanz wurde mit dem oben (Beleg. A. No. 4.) erwähnten Grauspiessglanzerze vermischt und von Goppelsröder analysirt. Die zuerst auf dem Filter hinterbleibenden basischen Schwefelmetalle wurden mit Salpetersäure oxydirt und die Oxyde nochmals mit Schwefelkaliumlösung behandelt. Das Gemenge bestand aus 0,5476 Grm. Kobaltglanz und 0,254 Grm. $\ddot{\ddot{S}}b$ und lieferte 0,6080 Grm. $(\dot{N}H_4\dot{M}g_2)\ddot{\ddot{A}}s + \dot{H}$, 0,1902 Kobaltoxyduloxyd 0,0623 $\bar{\bar{F}}e$ 0,0324 $\dot{P}b\bar{\bar{S}}$ und 0,2800 $\ddot{\ddot{S}}b$, wovon 0,234 mit Quecksilberoxyd geglüht 0,1921 $\ddot{\ddot{S}}b\ddot{\ddot{S}}b$ gaben. Ferner 0,8885 Grm. des Kobaltglanzes gaben 1,1653 Grm. $\dot{B}a\bar{\bar{S}}$.

No. 5. Ein Gemenge von 0,1981 Grm. $\ddot{\ddot{A}}s$ mit 0,8710 Grm. Stanniol, mit Kalilösung und Schwefel im Wasserbad digerirt gab einen Rückstand von Schwefelblei in Gestalt von 0,0030 Grm. $\dot{P}b\bar{\bar{S}}$, durch Behandlung der Lösung mit schwefliger Säure u. s. w. 0,2356 Grm. Zinnoxyd und 0,3779 Grm. $(\dot{M}g_2\dot{N}H_4)\ddot{\ddot{A}}s + \dot{H}$.

Procentige Resultate der fünf analytischen Belege in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4. Gef.	No. 4. Berechn. nach $\ddot{C}o + CoAs$.	No. 5. Angew.	No. 5. Gef.
Antimon	99,172	98,53	—				
Arsenik	0,938	0,21	—	29,99	29,80		
Kupfer	0,004	0,24	—				
Eisen	0,003	—	—	5,44	5,32		
Blei	0,002	0,72	—	2,76	2,70		
Kobalt	—	—	—	17,43	17,06		
Schwefel	—	—	—	12,29	12,72		
Zinn	—	—	—			81,47	17,32*)
Arsenige Säure	—	—	57,74	—		18,53	18,33
Schwefelantimon	—	—	41,84	31,88			
	100,19	99,70	99,58	99,79			

*) Wir haben diese Zahl aus den Daten der Analyse berechnet und bemerken hierbei, dass ein nicht zu durchschauendes Versehen in der Aufstellung der sämmtlichen procentigen Gemengtheile im Original statt gefunden haben muss und rücksichtlich des Zinngehalts ausserdem wahrscheinlich ein Druckfehler in der Angabe der Zinnsäuremenge. Denn 0,1981 $\ddot{\ddot{A}}s$ + 0,8710 Stanniol = 1,0691 Gesammtbestandtheile, also in 100 Thl. 81,47 Stanniol und 18,53 $\ddot{\ddot{A}}s$, nicht wie im Original steht 48,22 Zinn 51,26 $\ddot{\ddot{A}}s$. D. Red.

XLIX.

Ueber Platinerz von Borneo.

Die allgemein verbreitete Annahme, dass Borneo einen nicht unerheblichen Theil des Platins im Handel liefere, ist nach Bleckerode (Pogg. Ann. CIII, 656) nicht begründet. Die Gewinnung dieses Metalls ist bisher sehr vernachlässigt und fängt jetzt erst an; seit 1857 sind die ersten Handelsproben nach Amsterdam gekommen und vom Verf. untersucht worden.

Die erste Beobachtung vom Vorkommen des Platin machte Hartmann, Resident in Bandjer-Massing 1831 und Horner bestätigte sie bei seiner Reise durch das Ratoesgebirge 1836. In denselben Jahren fand S. Müller Platin in den Diamantenwäschen von Martapura, wo es nach dem Auslesen der Diamanten nebst Gold zurückblieb und nach Entfernung des Goldes als „Froschgold" weggeworfen wurde. Im Stromgebiet des Barito fand Schwaner 1843—47 Platin in den Diluvialschichten, in denen Diamantwäschen sind. Aus dem bei der Diamantwäsche hinterbleibenden schwarzen magnetischen Eisensand suchte man das Gold aus und warf das Platin ebenfalls weg. In einigen der Goldwäschen von Playhary war das Verhältniss des Platins zum Gold 1 : 10, in denen von Katapan 1 : 5 und in denen von Soengi-Matjan 1 : 20. Die Wäschen liegen im Hügellande zu beiden Seiten des Barito in einem Diluvium von weissem Quarzsand und magnetischem Eisensand und die Gerölle und Geschiebe der angrenzenden Hügel bestehen aus Diorit, Syenit, Gabbro und Quarzfragmenten aller Farben. An der Nordseite des Ratoesgebirge liegen Baumstämme jetziger Vegetation und Produkte menschlichen Kunstfleisses im Diluvium.

Der Verf. untersuchte die Probe Platinsand nach der in der Petersburger Münze üblichen Methode und fand

70,21 p. C. Platin
3,97 „ Gold
8,83 „ Osmium-Iridium und unlösliche Mineralsubstanzen

15,38 p. C. Eisen, Kupfer, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium

1,61 „ in Salzsäure gelöstes Eisen- und Kupferoxyd.

Das Erz wurde zuvor mit Salzsäure behandelt. Es war nicht magnetisch und bestand aus ovalen oder rundlichen Blättchen, untermengt mit octaëdrischen kleinen Goldkrystallen, Topas, Hyazinth, Rubin (?), Diamant, Quarz und Feldspath.

Eine Analyse nach Berzelius' und Claus' Methode lieferte folgende Zusammensetzung in 100 Thl.

1,13	Eisenoxyd	unlöslich in Salzsäure
0,50	Kupfer	
1,15	Osmium	
3,97	Gold	
70,21	Platin	
6,13	Iridium	
1,44	Palladium	
0,50	Rhodium	
5,80	Eisen	
0,34	Kupfer	
8,83	Osmium-Iridium und Mineralsubstanzen.	

Einige Versuche mit je 2 Grm. Erz gaben nachstehende Zahlen, welche die sehr veränderliche Zusammensetzung des Platinerzes beweisen.

Gold	4,62	0,90	1,33
Platin	65,22	71,21	75,03
Iridium	—	9,23	3,22
Unlösliches	9,61	8,13	10,15

L.

Ueber die Sulphobenzoësäure.

In Anschluss an ihre frühere Arbeit (s. dies. Journ. LXXI, 422) haben Limpricht und Uslar (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 27) weitere Verbindungen der Sulphobenzoësäure untersucht, deren Resultate nachstehend folgen-

1) *Nitrosulphobenzoësäure.* Wenn in ein abgekühltes Gemisch von 2 Thl. englischer Schwefelsäure und 1 Thl. concentrirter Salpetersäure trockne Sulphobenzoësäure oder Sulphobenzaminsäure eingetragen und nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt abgesättigt wird, so erhält man beim Verdampfen zuletzt das gesuchte Barytsalz, aus welchem mittelst Schwefelsäure die Nitrosulphobenzoësäure abgeschieden werden kann. Sie krystallisirt aus concentrirter Flüssigkeit in gut ausgebildeten Formen, $C_{14}H_5(NO_4)S_2O_{10}$.

Das *neutrale Barytsalz* besteht aus $C_{14}H_3Ba_2(NO_4)S_2O_{10} + 6\dot{H}$ und $+3\dot{H}$ und bildet gelbliche leicht lösliche Krystallmassen; das *saure* Salz $C_{14}H_4Ba(NO_4)S_2O_{10} + 4\dot{H}$ wasserhelle Prismen.

Das *Silbersalz*, direct aus der Säure und Silberoxyd dargestellt, krystallisirt in kleinen Warzen, ist leicht löslich und wird durch Weingeist aus der wässerigen Lösung fast völlig niedergeschlagen.

2) *Amidosulphobenzoësäure* entsteht durch anhaltendes Digeriren der vorigen mit Schwefelammonium und scheidet sich nach Zusatz von Salzsäure ab. Durch Thierkohle gereinigt bildet sie weisse Nadeln, $C_{14}H_5(NH_2)S_2O_{10}$, die leicht in heissem Wasser, weniger in Weingeist, kaum in Aether sich lösen, beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen. In Ammoniak gelöst, entsteht mit salpetersaurem Silberoxyd ein weisser, beim Kochen sich schwärzender Niederschlag.

Mit Säuren, wenigstens mit Salzsäure, verbindet sie sich nicht.

Werden gleiche Aequivalente Sulphobenzoësäure und Phosphorsuperchlorid bis zum Entweichen des grössten Theils Phosphoroxychlorid erhitzt und der Rückstand dann mit Wasser ausgewaschen, so erhält man ein krystallinisches Pulver $C_{14}H_5S_2O_8Cl$, welches auch bei langem Verreiben des Sulphobenzoylchlorürs in wenig Wasser entsteht.

In diesem Processe verhält sich die Sulphobenzoësäure

wie eine einbasige Säure, aber bei allen Zersetzungen des Chlorürs entsteht wieder eine zweibasige Säure.

Das Chlorür ist leicht löslich in Aether, nicht in kaltem Wasser, von kochendem wird es sogleich zersetzt und eben so von Weingeist, jedoch erst nach einiger Zeit. Die Krystalle schmelzen leicht und zersetzen sich in höherer Temperatur. Durch Zersetzung mit Wasser bei 100° oder leichter durch Alkalien entsteht Sulphobenzoësäure.

3) *Sulphobenzamid* $N_2\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}+2\dot{H}$, dessen Darstellung schon früher beschrieben ist (s. dies. Journ. LXXI, 425), wird durch Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in Sulphobenzaminsäure verwandelt. Sein Verhalten gegen Phosphorsuperchlorid ist je nach der Temperatur verschieden. Bei 100° schäumt das Gemisch auf und es entsteht eine gelbe syrupsdicke Masse; wenn aber bei höherer Temperatur destillirt wird, so gehen Phosphoroxychlorid und gechlortes Cyanphenyl (Benzonitril) über. Diese beiden Stadien der Zersetzung sind:

$$C_{14}H_8N_2S_2O_8 + PCl_5 = C_{14}H_6N_2S_2O_4, HCl + PCl_3O_2 + HCl.$$
$$C_{14}H_6N_2S_2O_4HCl = C_{14}H_4ClN + 2\ddot{S} + NH_3.$$

Die Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4HCl$ löst sich in Weingeist und Aether und giebt beim Verdampfen eine harzige Masse, diese zersetzt sich wie die ursprüngliche Substanz mit Wasser und Ammoniak unter Austreten von Chlorwasserstoff in eine krystallisirte Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4$, die bei 145° schmilzt und in Kalilauge gelöst bei 100° Ammoniak entwickelt und in Sulphobenzaminsäure übergeht.

4) *Gechlortes Cyanphenyl* verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und die Krystalle lassen sich aus Aether gut umkrystallisiren. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, riechen nach Bittermandelöl, verdampfen schnell in gelinder Wärme, schmelzen unter 40° und bestehen aus $C_{14}H_4ClN$.

Durch langes Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Chlorbenzoësäure und durch mehrtägige Behand-

lung mit Ammoniak bei 100° geht es in Chlorbenzamid über.

5) *Sulphobenzaminsäure* entsteht, ausser wie oben unter 3. angeführt, auch durch Erwärmen des äthylsulphobenzoësauren Ammoniaks mit Kalilauge, am leichtesten jedoch folgendermassen: scharf getrocknete Sulphobenzoësäure wird mit ihrem 2½fachen Gewicht Phosphorsuperchlorid bis 150° erhitzt, der Retortenrückstand in kaltes Wasser gegossen und das hierbei sich absetzende Oel mit Wasser gehörig durchgewaschen und schliesslich in concentrirtes Ammoniak gegossen. Nach 12 Stunden hat sich Sulphobenzamid völlig abgeschieden, dieses wird mit kaltem Wasser gewaschen und mit concentrirter Kalilauge bei 100° digirirt. Aus der Lösung des sulphobenzaminsauren Kalis wird durch Salzsäure die Säure abgeschieden und aus heissem Wasser umkrystallisirt, nöthigenfalls unter Zusatz von Thierkohle.

Die Sulphobenzaminsäure scheidet sich ähnlich dem chlorsauren Kali in Schuppen ab, ist kaum in kaltem Wasser, besser in Aether, leicht in Weingeist löslich. Sie schmilzt bei 200° und verflüchtigt sich in weissen nicht zum Husten reizenden Dämpfen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_7NS_2O_8$.

Das *Ammoniaksalz* bildet blättrige Krystalle. Das *Barytsalz* erstarrt erst in sehr concentrirter Lösung zu einer weichen Krystallmasse $C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4\dot{H}$.

Das *Silbersalz* scheidet sich durch doppelte Zersetzung in seideglänzenden Nadeln, $C_{14}H_6AgNS_2O_8 + 2\dot{H}$, aus und ist beständig in kochendem Wasser und am Lichte.

Das Ammoniaksalz wird gefällt durch Eisenvitriol und Bleizucker weiss, durch Eisenchlorid fleischfarbig, durch Kupfervitriol nadelförmig, durch Quecksilberchlorid krystallinisch, durch salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, im Kochen sich schwärzend, Zinkvitriol erzeugt keinen Niederschlag.

Der *Aethyläther* $C_{14}H_6(C_4H_5)NS_2O_8$, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl oder durch Behandlung der alko-

holischen Säurelösung mit Chlorwasserstoff dargestellt, krystallisirt aus Weingeist in schönen Krystallen, die sich auch in heissem Wasser und leicht in Aether lösen, bei 110° nichts an Gewicht verlieren, erhitzt schmelzen und dann weisse Dämpfe ausstossen und hellleuchtend verbrennen. Sie lösen sich in der Kälte in concentrirter Kalilauge ohne Ammoniakentwicklung, bei 100° entsteht Weingeist und sulphobenzaminsaures Kali, bei der Destillation neben Weingeist auch Ammoniak.

Man kann auch das sulphobenzaminsaure Aethyloxyd direct aus in Aether gelöstem Sulphobenzoylchlorür und Ammoniakgas oder aus dem mit etwas absoluten Weingeist eingedampften Sulphobenzoylchlorür und Lösen des Rückstandes in weingeistigem Ammoniak erhalten.

Das *Chlorür der Sulphobenzaminsäure*, $C_{14}H_6NS_2O_6Cl$ bleibt als gelbes Oel in der Retorte, wenn die Säure mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. Phosphorsuperchlorid so lange bis 150—200° erhitzt wird, als noch Oxychlorid und gechlortes Cyanphenyl abdestilliren. Mit Wasser übergossen zersetzt sich das Chlorür unter starker Wärmeentwicklung in Salzsäure und Sulphobenzaminsäure, mit wässrigem Ammoniak in Sulphobenzamid. Die Entstehung des gechlorten Cyanphenyls veranschaulicht sich so: $C_{14}H_6NS_2O_6Cl = 2\ddot{S}, 2\dot{H}$ und $C_{14}H_4ClN$.

Ausser diesem Körper findet sich im Destillat noch das Chlorür der Chlorbenzoësäure und das Chlorür einer leicht löslichen wahrscheinlich mit der Sulphobenzaminsäure isomeren Säure. Letztere erhält man, wenn das Gemenge der Substanzen mit Kalilauge destillirt wird, wobei das gechlorte Cyanphenyl übergeht, der Rückstand mit Salzsäure versetzt wird, wobei sich Chlorbenzoësäure ausscheidet, und das Filtrat eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen wird.

Der Alkohol löst die Säure und lässt sie beim Verdunsten syrupartig zurück, bei längerem Stehen krystallisirt sie warzig. Sie ist eben so leicht in Wasser löslich und giebt mit Blei- und Silberoxyd krystallisirte schwer lösliche Verbindungen, mit Bleioxyd ein leicht lösliches Salz. Der Gehalt des Barytsalzes an Baryterde und Krystall-

wasser und der des Silbersalzes an Silber stimmten mit denen der sulphobenzaminsauren Salze überein.

Das Chlorür dieser Säure entsteht neben amorpher Sulphobenzaminsäure durch Erhitzen gleicher Aequivalente Fünffach-Chlorphosphor und Sulphobenzaminsäure, ohne zu destilliren. Aether zieht aus der gelben blasigen Masse das Chlorür aus und hinterlässt es beim Verdunsten als zähe terpentinartige Masse, die mit Wasser lange auf 100° erhitzt wieder dieselbe leicht lösliche isomere Säure bildet. Deren krystallisirtes Bleisalz entsprach der Formel $C_{14}H_6PbNS_2O_8 + PbHO_2$ und die Säure selbst hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_7NS_2O_8$. Auch das Silbersalz lieferte die der Theorie entsprechende Menge Silber.

Amorphe Sulphobenzaminsäure entsteht stets, wenn die krystallisirte Säure mit nicht mehr als 1 Aeq. PCl_5 erhitzt wird. Rein erhält man sie durch anhaltendes Ausziehen des erhitzten Gemenges mit Aether und Weingeist. Sie ist in Wasser, Aether und Alkohol unlöslich, verwandelt sich aber mit Wasser bei 170—180° in die gewöhnliche Säure. Ihre Salze scheinen nicht krystallisirbar zu sein. Die Analyse der Säure führte zu der Formel $C_{14}H_7NS_2O_8$ und die des glasglänzenden spröden Barytsalzes zu $C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4\dot{H}$.

6) Trockne Sulphobenzaminsäure und wasserfreie Schwefelsäure bilden allmählich eine braune zähe Masse, die mit Wasser eine klare Lösung giebt. Diese, mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, liefert ein Bleisalz von der Zusammensetzung des sulphobenzoësauren $C_{14}H_4Pb_2S_2O_{10} + 4\dot{H}$ und ein saures Barytsalz von der Formel $C_{14}H_5BaS_2O_{10} + 3\dot{H}$. Wenn die Säure darin nicht identisch mit der Sulphobenzoësäure ist, so ist sie wenigstens isomer mit ihr.

Die Reaction erklärt sich so: $C_{14}H_7NS_2O_8 + 2\ddot{S} = C_{14}H_7NS_4O_{14} = C_{14}H_6S_2O_{10}$ und $S_2H(NH_4)O_8$.

saures schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Die durch Schmelzen der Sulphobenzaminsäure erhaltene braune zerfliessliche Masse scheint ein Zersetzungs-

produkt, bestehend aus wasserfreier Sulphobenzoësäure und Ammoniak $C_{14}H_7NS_2O_8 = C_{14}H_6S_2O_8 + NH_3$, zu sein. Denn mit Blei und Silberoxyd abgesättigt erhielt man die bekannten sulphobenzoësauren Salze und mit kalter Kalilauge entwickelte die geschmolzene Substanz Ammoniak.

Wird die geschmolzene Säure mit 2 Aeq. PCl_5 erwärmt bis zur eintretenden Reaction und der Rückstand mit Wasser gekocht, so löst dieses Sulphobenzoësäure; wird der Rückstand andrerseits mit Ammoniak übergossen, so entsteht Sulphobenzamid. Daraus folgt, dass das durch PCl_5 entstandene Chlorür Sulphobenzoylchlorür ist, und dass von den 2 Aeq. PCl_5 nur eines thätig war $C_{14}H_6S_2O_8 + PCl_5 = C_{14}H_4S_2O_6Cl_2 + PCl_3O_2$.

Wenn jedoch das Gemenge von geschmolzener Sulphobenzaminsäure und 2 Aeq. PCl_5 destillirt wird, so geht zwar das Chlorür der Chlorbenzoësäure über, welches als Zersetzungsprodukt des Sulphobenzoylchlorürs auftritt, hauptsächlich aber ein anderes Chlorür, wahrscheinlich $C_{14}H_2S_2O_4Cl_2$. Denn durch Einwirkung von Ammoniak entsteht das Amid $C_{14}H_6S_2O_4N_2$, und durch kochendes Wasser Sulphobenzoësäure ($C_{14}H_2S_2O_4Cl_2 + 6\dot{H} = C_{14}H_6S_2O_{10} + 2HCl$).

Das genannte Chlorür entsteht also aus der wasserfreien Sulphobenzoësäure so:

$$C_{14}H_6S_2O_8 + 2PCl_5 = C_{14}H_2S_2O_4Cl_2 + PCl_3O_2 + 2HCl.$$

Das Destillat wurde vom beigemengten Oxychlorid durch Wasser befreit und das ungelöste ölige Chlorür zu einem Theil lange Zeit in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser bei 100° erhalten. Es setzten sich Krystalle von Chlorbenzoësäure ab und das Filtrat davon gab, verdunstet, einen syrupartigen bald erstarrenden Rückstand. Dieser, in Barytsalz verwandelt, gab kleine Blättchen des sauren Salzes $C_{14}H_5BaS_2O_{10} + 3\dot{H}$.

Ein anderer Theil des öligen Chlorürs, mit concentrirtem wässerigen Ammoniak übergossen, lieferte einen Krystallbrei, der aus heissem Weingeist umkrystallisirt in concentrisch vereinigten Prismen, $C_{14}H_6N_2S_2O_4$, anschoss.

LI.

Oxydation des Leucins und einiger Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ durch übermangansaures Kali.

Das Auftreten des Leucins und Tyrosins im Harn bei gewissen Krankheiten, veranlasste C. Neubauer (Ann. Chem. u. Pharm. CVI, 59) zu Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte des Leucins unter oxydirender Einwirkung und zwar in alkalischer Lösung. Zu diesem Zweck wurde dasselbe in wenig Kalilauge gelöst und so lange bei 60—80° C. mit concentrirter Lösung des übermangansauren Kalis versetzt, bis die Flüssigkeit schwach röthlich blieb. Es entwickelte sich stark Ammoniak mit einem Nebengeruch anderer Basen (vielleicht Amylamins) und das mit Schwefelsäure genau abgesättigte Filtrat entliess viel Kohlensäure und gab beim Verdunsten im Wasserbad eine trockne Salzmasse. Aus dieser zog Alkohol nur die Kalisalze flüchtiger Fettsäuren aus, die nach Entfernung des Alkohols mittelst Schwefelsäure abdestillirt und an Baryt gebunden wurden. Das krystallisirende Barytsalz bestand vorzugsweise aus valeriansaurem Baryt, denn es enthielt 46,4 p. C. Baryt, es schienen aber auch noch andre niedrigere fette Säuren vorhanden zu sein.

Der Rückstand vom alkoholischen Auszug enthielt ausser schwefelsaurem Kali nur oxalsaures Salz, nachgewiesen durch Verhalten gegen Chlorcalcium und durch directe Darstellung der Säure.

Die weitere Oxydation der Valeriansäure in jenem Processe war sehr wahrscheinlich wegen der reichlichen Kohlensäureentwicklung und der Entstehung der Oxalsäure und es versuchte daher der Verf. die Einwirkung des übermangansauren Kalis auch auf die alkalische Valeriansäurelösung auf dieselbe Art wie auf das Leucin. Das Resultat war, dass die abdestillirten fetten Säuren, an Natron gebunden, essigsaures Natron in Krystallen gaben, weiterhin aber abdestillirt und an Baryt gebunden zuerst körnig

warzige Gruppen mit 49,21 p. C. Baryt, also Buttersäure, dann ein Salz mit 50 p. C. Baryt, also Buttersäure mit einer niedrigeren Säure; auch hier enthielt der in Alkohol unlösliche Rückstand der Kalisalze Oxalsäure.

Bei einem zweiten und dritten Versuch mit Valeriansäure erhielt der Verf. keine Essigsäure, statt dessen eine krystallisirbare Substanz mit allen Eigenschaften der Angelicasäure (das Silbersalz gab 50,9 Ag statt 52,1), Oxalsäure, Buttersäure und Propionsäure.

Auch die Capron- Butter- und Propionsäure geben bei der Behandlung mit übermangansaurem Kali viel Oxalsäure und niedrigere Fettsäuren, dagegen widersteht die Essigsäure jener Zersetzung lange Zeit.

Die nahe Beziehung der Aminsäuren der einbasigen Säuren zu den Stoffen Glykokoll, Alanin, Leucin, auf welche Cahours (s. dies. Journ. LXXII, 112) aufmerksam machte, lässt erwarten, dass, so wie sich aus der Nitrobenzoësäure die Benzaminsäure bildet, das Glykokoll aus Nitroessigsäure und das Leucin aus der Nitrocapronsäure entstehen können. Nimmt man in der Benzaminsäure das Radical Amidobenzoyl an $C_{14}H_4(NH_2)O_2$, so muss man im Leucin das Radical Amidocapronyl $C_{12}H_{10}(NH_2)O_2$ annehmen und es parallelisirt sich

Benzaminsäure $C_{14}H_5(NH_2)O_4$ mit Leucin $C_{12}H_{11}(NH_2)O_4$

oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}(NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Bestätigt es sich, dass die Benzaminsäure = Phenylcarbaminsäure ist $\left.\begin{matrix}N(C_{12}H_5)C_2O_2H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ dann wird das Leucin als Amylcarbaminsäure $\left.\begin{matrix}N(C_{10}H_{11})C_2O_2H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ zu betrachten sein.

Die Zersetzung des Leucins durch übermangansaures Kali ist aber der Zersetzung der Benzaminsäure durch denselben Stoff nicht analog, da Gerland (s. dies. Journ. LXIII, 375) nur Benzoësäure erhielt. Weil jedoch Gerland die weitern Zersetzungsprodukte nicht untersucht hat, so zersetzte der Verf. ebenfalls die Benzaminsäure in verdünnter alkalischer Lösung (3 Grm. in 100 C. C.) und er-

hielt nach dem Absättigen mit Schwefelsäure unter starker Kohlensäureentwicklung eine gelbe Lösung, deren Verdunstungsrückstand theils einen in Alkohol unlöslichen Körper erhielt, theils einen darin löslichen, welcher nach dem Verdampfen des Alkohols einen gelbbraunen Syrup, nach 24 Stunden eine krystallinisch erstarrte Masse bildete. Diese Masse löste sich leicht in Wasser und gab bei Zusatz von Essigsäure einen gelblichen amorphen Niederschlag, der aus Alkohol krystallinisch sich ausschied und keine Aehnlichkeit mit Benzoësäure hatte.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand, mit Bleizucker gefällt, gab oxalsaures Bleioxyd.

Auch das Tyrosin liefert bei gleicher Zersetzung Oxalsäure und andre Produkte, welche noch nicht näher untersucht sind.

Da das Leucin nur ein anomales Secret ist, so muss es nach der Ansicht des Verf. im normalen Zustand des Körpers weiter oxydirt werden und zwar zu fetten Säuren; Harnstoff ist nicht unter seinen Oxydationsprodukten, wie die obigen Versuche zeigen.

LII.

Die quantitative Bestimmung des Zuckers.

Es ist bekanntlich die Methode der quantitativen Bestimmung des Zuckers mittelst einer titrirten alkalischen weinsauren Kupferoxydlösung (Fehling's Kupferlösung) neuerlich mehrfach ungünstig beurtheilt und in gewissen Fällen als ganz verwerflich hingestellt worden. Das Letztere betrifft namentlich ihre Anwendung auf Gemenge von Zucker mit andern organischen Substanzen, die selbst reducirend auf das Kupferoxyd einwirken, wie Harnsäure u. a. (s. dies. Journ. LXXIV, 120); das Erstere die schlechte Haltbarkeit der Lösung für längere Zeit und ihre Reducirbarkeit ohne Anwesenheit von Zucker bei blossem Kochen.

Gegen diese Einwürfe tritt H. Fehling auf (An Chem. u. Pharm. CVI, 75) und rechtfertigt die hinreic sichere Anwendbarkeit der nach ihm genannten Lö indem er zugleich einige Modificationen für ihre Berei und Vorsichtsmaassregeln bei ihrer Anwendung mitt

Den Vorzug, welchen einige Beobachter der Zu bestimmung mittelst der Gährungsmethode und des risationsverfahrens vor der titrirenden Ermittelung g findet der Verf. ungerechtfertigt, da auch diese beide thoden kein genaues Resultat beanspruchen dürfen. Gährung dauert zu lange und ist namentlich bei Tra saft und Rohrzuckerlösung nach 8 Tagen noch nich endet; überdies geht auch mit einem Theile des Zu notorisch eine andere Zersetzung vor sich, welche die wickelte Kohlensäure als Maass des zersetzten Zu illusorisch macht. Die optische Probe ist sehr durch bung der Lösung behindert und der Verf. konnte in geklärten Flüssigkeiten mit einem Soleil'schen Sa rimeter den Zuckergehalt nicht näher als bis $\frac{1}{4}$ p. (stimmen, namentlich wenn es sich um Traubenzucker delte, der wegen geringerer Ablenkung die Gleichhe Farben (der beiden Quarzplatten) schwierig herstellen Ueberdies wisse man noch nicht, in wie weit Tra zucker und Harnzucker durch andere fremde Körpe Temperaturveränderung ihr Rotationsvermögen ändern. Temperatur ist nach Dubrunfaut's Versuchen ohn fluss auf das Drehungsvermögen des Stärkezucke Traubenzuckers = Harnzuckers. W.]

Die Bestimmung des Krümelzuckers giebt nach Verf. unter sich am besten übereinstimmende Res mittelst der Kupferlösung und andere ebenfalls reduci Stoffe könne man durchschnittlich sämmtlich durch essig entfernen. So gab normaler Harn, mit 10—20 des Zuckers aus Harn oder Honig $C_{12}H_{12}O_{12}$ versetzt, diesem Verfahren stets genau die angewandten M Zucker wieder.

Milchzucker müsse durch Säuren in Glykose ve delt werden (Krümelzucker), da sein Reductionsäquiv unmittelbar ermittelt, noch nicht hinreichend festg

Während nach Rigaud, Städeler und Krause 1 Aeq. desselben = 7 Aeq. Ċu, nach Boedeker = 7,5 Aeq. ist, berechnet es sich nach des Verf. und Marx' Versuchen zu ungefähr 8 Aeq. (7,62—7,96); es scheint nämlich die Dauer des Kochens während des Reductionsversuchs von Einfluss zu sein.

Von dem Rohrzucker sagt der Verf., er müsse erst durch verdünnte Säuren in Fruchtzucker übergeführt werden, wobei es schwierig zu beurtheilen ist, ob und wann die Ueberführung vollständig geschehen sei.

Zur Bereitung der titrirten Kupferlösung empfiehlt jetzt der Verf. die Anwendung des Seignettesalzes statt des weinsauren Kalis, da letzteres oft nicht hinreichend rein sei und schon beim Kochen Reduction bewirke. Es ist ferner nöthig, sie in gut geschlossenen und ganz damit angefüllten Gefässen aufzubewahren; sonst zieht sie Kohlensäure an und dann erfolgt beim Kochen Reduction. Dasselbe geschieht, wenn eine andere Säure hinzugesetzt wird und es ergiebt sich daraus von selbst, dass die zu titrirende Zuckerlösung nicht vorwaltend sauer oder die Kupferlösung sehr stark alkalisch sein muss. Es ist desshalb zweckmässig, die gestandene und veränderte Kupferlösung statt mit Wasser mit schwacher Alkalilauge zu verdünnen, um sie ungestraft kochen zu können. Während die Prüfung angestellt wird, ist es am besten, die Kupferlösung in fortdauerndem schwachen Sieden zu erhalten und die Zuckerlösung langsam hinzuzusetzen. Auf diese Art wurden von verschiedenen Beobachtern nicht grössere Differenzen als 0,1 p. C. erhalten.

Anm. Ohne uns hier weitläufiger über die Vorzüge des Polarisationsverfahrens auszulassen, welches auch selbst der Verf. bei der Leichtigkeit, mit welcher die gemeiniglich zu untersuchenden Zuckerflüssigkeiten entfärbt werden können, als mindestens gleichwerthig mit der Titrirmethode zugesteht, erlauben wir uns doch einige Gesichtspunkte hervorzuheben, die bei der Titrirmethode noch nicht genug gewürdigt werden.

Es geht aus des Verf. und allen andern über diesen Gegenstand bekannten Untersuchungen hervor, dass mit Sicherheit blos das Reductionsäquivalent des Krümelzuckers festgestellt worden ist. Mit diesem gleichbedeutend setzt der Verf. Harnzucker, auch Traubenzucker, d. h. den Zucker, welcher als krystallisirter im Honig, auf Rosinen und andern Früchten sich ausscheidet. Hier stösst man zunächst auf eine Bedenklichkeit. Was ist es für ein Krümelzucker, mit welchem der Harnzucker und Traubenzucker identisch sind? Bekanntlich giebt es bis jetzt wenigstens dreierlei sogenannte Krümelzucker (*glucose mammelonnée* der Franzosen) d. h. drei krystallinische Produkte, durch Verwandlung von Stärkemehl mittelst verschiedener Säuren oder Diastase erhalten, die äusserlich nicht von einander zu unterscheiden sind, aber ein verschiedenes Drehungsvermögen besitzen. Ist das Reductionsäquivalent eines dieser drei eben so gross wie das der beiden andern? Darüber scheinen keine Versuche zu existiren. Nach den Angaben des Verf. haben der aus Harn und Honig gewonnene Krümelzucker gleiches Reductionsäquivalent. Es hat aber schon Pasteur darauf aufmerksam gemacht (s. dies. Journ. LXVIII, 429), dass man nach seinen am Milchzucker beobachteten Zersetzungsprodukten nicht *bona fide* allen in verschiedenen Harnen vorkommenden Zucker für Krümelzucker halten, sondern ihn stets weiterhin prüfen solle.

Zugegeben nun, dass die bisher Krümel- oder Stärkezucker, Harnzucker und Traubenzucker genannten Zuckerarten gleiches Reductionsäquivalent haben, so kann doch in den Fällen, wo durch Behandlung mit Säuren eine Zuckerart Stärkezucker neben einer andern unkrystallisirbaren Zuckerart giebt, die Titrirmethode keine sichern Resultate geben, weil die letztere Zuckerart auch reducirt und ihr Reductionsäquivalent noch nicht bekannt ist und überdies die Mengenverhältnisse der beiden entstehenden Zuckerarten ebenfalls unbekannt sind, jedenfalls auch Schwankungen je nach der Dauer der Säurewirkung unterliegen. Dies ist nun auch beim Milchzucker der Fall, der nach Pasteur's Versuchen (a. a. O.) nicht in Glykose (wie der Verf. annimmt) sondern in Lactose und eine an-

dere Zuckerart zerfällt. Wenn daher der Milchzucker nach Behandlung mit Säuren gerade so viel Kupferoxyd reducirt, als Traubenzucker, so könnte es scheinen als ob die Lactose gleiches Reductionsäquivalent besässe, als der Krümelzucker. Es drängt sich aber sogleich die Frage auf: ist dies Resultat ein einfaches oder setzt es sich zusammen aus den Reductionsäquivalenten der Lactose und des andern gleichzeitig gebildeten Stoffs? Und wenn dies, hat jede der beiden Substanzen ein gleiches Reductionsäquivalent? Wäre letzteres der Fall, so würde die Titrirmethode stets ein sicheres Ergebniss liefern. Ist es aber nicht also, dann sind die bisherigen Uebereinstimmungen nothwendig entweder dadurch bedingt, dass die beiden reducirenden Substanzen bei der Umwandlung des Milchzuckers sich stets in constantem Verhältniss bilden, oder dass dies *zufällig* bei den bisherigen Versuchen so der Fall gewesen ist, weil die Einwirkung der Säure bis zum richtigen Stadium fortgesetzt wurde. Daraus darf man aber nicht schliessen, dass dies stets so fernerhin eintreten werde. Nach Dubrunfaut steigert sich während der Behandlung mit einigen Procenten Schwefelsäure das Rotationsvermögen *allmählich* bis zu einem Maximum und weiterhin wird der Zucker noch verändert, ohne dass die Rotation sich ändert. Bleibt trotz dieser Veränderungen das Reductionsäquivalent der Lösung dasselbe? Welcher Sustanz und in welchem Maasse kommt die reducirende Eigenschaft zu? Ist endlich die chemische Zusammensetzung der dabei gebildeten Zuckerarten identisch oder isomer mit der des Krümelzuckers? Die letzte Frage ist vor allen Dingen mit Sicherheit zu beantworten, ehe man aus der Titrirung Zucker berechnen kann. Denn es ist wohl denkbar, dass verschiedene Substanzen gerade 10 Aeq. Kupferoxyd reduciren können, ohne dass sie $C_{12}H_{12}O_{12}$ entsprechen.

Wenn wir uns vorläufig mit den Resultaten begnügen, welche der Verf. durch seine sorgfältigen Untersuchungen über das Reductionsäquivalent des aus Honig und Harn erhaltenen Krümelzuckers festgestellt hat, so sollte wenigstens jeder Beobachter zur Normallösung für die Titerstellung seiner Kupferlösung nur Zucker aus Harn oder

Honig benutzen, es sei denn die gleiche Reductionskraft für Krümelzucker aus anderer Quelle zuvor festgestellt; und der Experimentator sollte dies billigerweise stets bemerken, was man jetzt häufig vermisst. Ferner sollte man eigentlich nur eine solche Lösung titriren, welche neben Krümelzucker durchaus keine andere reducirende Sustanz enthält, wie es z. B. beim Harn und Traubensaft der Fall ist. Dass man von der Bestimmung des Krümelzuckers im Traubensaft mittelst der Kupferprobe nichts Genaues erwarten kann, leuchtet ein, da der Saft neben dem gesuchten Zucker wechselnde Mengen Fruchtzucker enthält. Dasselbe gilt natürlich auch vom umgewandelten Rohr- und vom Roh-Zucker.

Aber auch der Zuckergehalt des Urins wird durch Abscheidung der Harnsäure mittelst Bleiessig nicht mit grösserer Genauigkeit erforscht, wie der Verf. meint, weil dadurch ein neues reducirendes Mittel, die Essigsäure, hineingebracht wird. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man Fehling'sche Lösung, mit Seignettesalz bereitet und noch etwas aussernormalen Ueberschuss von Aetznatron enthaltend, im Kochen erhält und dann tropfenweise mit nur sehr wenig reiner Essigsäure versetzt. Die vorher klarbleibende Lösung wird sogleich trübe und setzt Kupferoxydul ab. Es ist übrigens, so viel ich weiss, eine alte Beobachtung, dass essigsaures Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt wird. W.

LIII.

Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalidins.

Von

N. Zinin.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Gerhardt hat im Jahre 1845 die Produkte untersucht, welche aus dem oxalsauren Anilin entstehen, wenn

dasselbe bis zum vollkommenen Schmelzen und bis zum Aufhören der Gasentwicklung (was bei 180° C. ungefähr statt findet) erhitzt wird, und fand, dass der dabei bleibende Rückstand aus einem Gemenge zweier Körper besteht, welche er Oxanilid und Formanilid genannt hat.

Zwei Jahre darauf hat Delbos das oxalsaure Salz des Naphtalidins der Destillation unterworfen und beschrieb einen Körper, welcher sich bei der Zersetzung des genannten Naphtalidinsalzes durch die Hitze bildet und Carbonaphtalid sein soll. In der Abhandlung des Hrn. Delbos (*Ann. de chim. et de phys. 3me série. T. XXI. p.* 69) ist gesagt, dass, um diesen Körper zu erhalten, es am besten sei, das zweifach oxalsaure Naphtalidin bis zum gänzlichen Schmelzen zu erhitzen und die erhaltene Masse anhaltend mit Alkohol zu kochen, wobei das Carbonaphtalid ungelöst zurückbleibe. Diese Angabe schien mir wenig wahrscheinlich, weil sie der Analogie nicht entspricht, welche wir in allen Erscheinungen zwischen Anilin und Naphtalidin finden. Dieser Analogie nach sollten sich bei der angegebenen Behandlung des oxalsauren Naphtalidins, Oxanaphtalid und Formonaphtalid bilden, — und der Versuch hat diese Vermuthung in der That vollkommen bestätigt.

Das reine saure Salz sowohl, als auch das neutrale, bieten dieselben Erscheinungen dar und geben dieselben Produkte, nur erhält man bei der Anwendung des neutralen Salzes eine beträchtlichere Menge freien Naphtalidins, so wie auch eine grössere Quantität Oxanaphtalid. Erhitzt man das gut getrocknete saure Salz in einer Retorte vorsichtig und allmählich bis ungefähr 200° C., so fängt es an zu schmelzen und bläht sich in Folge der Entwicklung eines Gases auf, welches aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure besteht und im Mittel 1 Vol. des ersteren auf je 2 Vol. des letzteren enthält; gleichzeitig entweicht viel Wasserdampf. Sobald der Inhalt der Retorte ganz geschmolzen ist und wie Oel fliesst, hört man mit dem Erhitzen auf und lässt ihn erkalten, wobei das flüssige Produkt zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, welche gewöhnlich gegen zwei Drittheile von der

Menge des angewandten Salzes beträgt. Zieht man diese Masse mit Weingeist aus, so löst sich ein Theil davon auf und es bleibt ein aus kleinen Schüppchen bestehender Körper ungelöst, welcher sogar in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist und wovon das wenige Aufgelöste sich beim Abkühlen fast vollständig in Form von kleinen Blättchen wieder ausscheidet; in Wasser kann man diesen Körper ganz unlöslich nennen. Verdünnte wässrige Kalilösung und sogar ziemlich concentrirte Säuren (Salpetersäure ausgenommen) wirken selbst beim Kochen nur sehr wenig auf diesen Körper ein; weingeistige Kalilösung hingegen greift ihn bei der Kochhitze leicht an und aus der hinreichend gekochten Flüssigkeit scheidet Wasser reines Naphtalidin aus, während in der Lösung sich oxalsaures Kali vorfindet. Beim Erhitzen des Körpers mit einer concentrirten wässrigen Kalilösung (1 Theil Kali auf 3—4 Theile Wasser) geht die Zersetzung ebenfalls leicht vor sich und das gebildete Naphtalidin sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ölige Schicht.

Die Analyse des Körpers führt zu der Formel des Oxanaphtalids.

0,433 des bei 100° C. getrockneten Körpers gaben 1,235 Kohlensäure und 0,190 Wasser, entsprechend 77,78 p. C. Kohlenstoff und 4,87 p. C. Wasserstoff; die Formel

$$N_2[C_4O_4, (C_{20}H_7)_2, H_2]$$

verlangt 77,64 p. C. Kohlenstoff und 4,70 p. C. Wasserstoff.

Das Oxanaphtalid schmilzt etwa bei 200° C. Längere Zeit einer stärkeren Hitze ausgesetzt, oder der trockenen Destillation unterworfen, zersetzt es sich grösstentheils und verwandelt sich in Carbonaphtalid, doch entgeht ein Theil desselben dieser Zersetzung und man findet immer dem Carbonaphtalide Oxanaphtalid beigemengt; durch Auskochen mit Weingeist lässt sich aber das Carbonaphtalid rein darstellen, weil es in Weingeist noch viel schwerer löslich ist, als das Oxanaphtalid. Bei der Umwandlung des Oxanaphtalids in Carbonaphtalid entwickelt sich fast reines Kohlenoxydgas und es bleibt in der Retorte nur ein sehr geringer kohliger Rückstand; unter den Destillationspro-

dukten lassen sich auch Spuren von reinem Naphtalidin nachweisen.

Untersucht man die weingeistige Flüssigkeit, welche das Oxanaphtalid als ungelösten Rückstand gelassen hat, so findet man, dass dieselbe einen Körper enthält, welcher sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst, und aus dieser Lösung beim Abkühlen in Form von langen, seidenartigen, biegsamen Nadeln von weisser Farbe anschiesst; an der Luft bekommen diese Nadeln, besonders in feuchtem Zustande, einen Stich ins Rosenrothe. Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Weingeist, schmilzt bei 102° C. und kann unverändert fast ganz überdestillirt werden. Wässrige, sogar verdünnte Kalilösung greift ihn leicht an, indem beim Kochen damit sich Naphtalidin ausscheidet und in der wässrigen Flüssigkeit unzweideutig Ameisensäure nachgewiesen werden kann. Starke Säuren zersetzen diesen Körper beim Erhitzen ebenfalls leicht. Die Analyse desselben führt zu der Formel des Formonaphtalids.

0,405 des gut getrockneten Körpers gaben 1,146 Kohlensäure und 0,195 Wasser, entsprechend 77,14 p. C. Kohlenstoff und 5,34 p. C. Wasserstoff. Die Formel

$$N[C_2HO_2, C_{20}H_7, H]$$

verlangt 77,19 p. C. Kohlenstoff und 5,26 p. C. Wasserstoff.

Die angeführten Versuche beweisen also, dass bei der Einwirkung der Hitze auf oxalsaures Naphtalidin sich Formo- und Oxanaphtalid bilden; das letztere zersetzt sich aber bei einer stärkeren Hitze und liefert Carbonaphtalid; die Analogie im Verhalten der oxalsauren Salze des Anilins und des Naphtalidins in der Hitze stellt sich also ganz klar heraus.

LIV.

Notizen.

1) *Zu v. Babo's Aufsatz über die Zersetzungsprodukte des Cinchonins.*

Für die Mittheilung der Eigenschaften und Darstellung der Methyl- und Aethyl-Chinolinverbindung, welche v. Babo (dies. Journ. LXXII, 73.) veröffentlicht hat, nimmt Gr. Williams (Chem. Gaz. No. 369. p. 99.) die Priorität für sich in Anspruch und beschwert sich darüber, dass in seiner Abhandlung v. Babo seiner frühern Notizen nicht gedacht habe, da die letztern doch in einem deutschen Journale (dies. Journ. LXIX, 359.) aufgenommen seien und die Beschreibung namentlich des merkwürdigen Farben wechselnden Körpers so genau mit v. Babo's Beobachtung übereinstimmten. Auch habe er ausdrücklich erklärt, dass seine Untersuchungen über diesen Gegenstand von ihm fortgesetzt würden.

[Wir bemerken hierzu, dass von uns diese letzte Bemerkung nicht mit aufgenommen ist, und wenn diese Unterlassung die Ursache des Eingriffs in das Gebiet des Herrn Williams wäre, so müssten wir uns als die Schuldigen bekennen. Uebrigens ist die Abhandlung v. Babo's, welche zuerst im Juli- und Augusthefte 1857 No. 22 und 23 der Berichte über die Verhandlung. der Gesellschaft f. Beförderung der Naturwissenschaft. in Freiburg i. B. erschien, nur im Auszuge in dieses Journal übergegangen. Im Eingange des Originals sagt der Verf., dass seine Versuche schon vor mehreren Jahren angestellt worden seien und dass er sie nur veröffentliche, um Andere auf den Gegenstand aufmerksam zu machen, da er selbst die Bearbeitung aufzugeben sich gezwungen sehe. D. Red.

2) *Färben der amorphen Baumwolle.*

Die aus Kupferoxyd-Ammoniaklösung ausgefällte gallertartige Baumwolle hat nach Bolley (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 235) die Eigenschaft, Farbstoffe zu binden nicht verloren. Sie nimmt Alaun- und Zinn-Beizen auf und färbt sich gut aus mit Quercetin-, Hämatoxylin- und Cochenillelösung. *Demnach ist die Farbstoffbindung der Baumwolle nicht durch ihre Structur bedingt.*

Gebeizte und gefärbte gewöhnliche Baumwolle löst sich in Kupferoxyd-Ammoniak unter Zurücklassung der Beize und Farbstoffe und daraus schliesst der Verf., dass die gefärbte Baumwolle nicht mit Runge als eine Verbindung von Beizbasis, Farbstoff und Cellulose bestehe, sonst würde sich die Faser als eine chemisch veränderte nicht lösen.

---

3) *Neue Bildungsweise der Acichloride von Chrom, Wolfram und Molybdän und des chromsauren Chlorkaliums.*

Gleiche Aequivalente trockner Chromsäure und wasserfreien Eisenchlorids geben nach A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 239) beim Erwärmen Chromacichlorid, bei stärkerer Hitze unverändertes Eisenchlorid und im Rückstand Eisenoxyd. $\dot{F}eCl_3 + 3\dddot{C}r = \dddot{F}e + 3(CrO_2Cl)$. Es ist demnach auf je 3 Aeq. Chromsäure nur 1 Aeq. Eisenchlorid erforderlich, um alle Chromsäure in das Acichlorid zu verwandeln.

Auf dieselbe Weise entstehen auch das Molybdän- und Wolfram-Acichlorid und zwar operirt man am bequemsten in einer einseitig zugeschmolzenen Glasröhre, indem man die betreffenden Säuren glüht und dann den Dampf des Eisenchlorids darüber leitet.

Aus dieser Reaction schliesst der Verf., dass die Annahme für die rationelle Zusammensetzung der Acichloride als Chlorüre sauerstoffhaltiger Radicale CrO_2, MoO_2, WO_2,

nicht richtig sei, sonst sollte man die Entstehung von Eisenchlorür erwarten.

Dagegen stimmt die Formel Berzelius' $CrCl_3 + 2\ddot{C}r$ sehr gut mit jenem Process, in sofern aus Fe_2Cl_3 und CrO_3 wird Fe_2O_3 und $CrCl_3$ und das $CrCl_3$ verbindet sich mit dem übrigen Antheil $2\ddot{C}r$.

[Es ist nicht wohl abzusehen, wie FeCl entstehen solle, zwar ist $CrO_3 + Fe_2Cl_3 = CrO_2Cl$ und 2FeCl, aber was wird mit dem 3. Atom Sauerstoff der Chromsäure.

D. Red.]

Das chromsaure Chlorkalium, $KCl + 2\ddot{C}r$, betrachtet der Verf. als $3\dot{K}\ddot{C}r + (CrCl_3 + 2\ddot{C}r)$, weil es sich direct aus diesen Constituenten gewinnen lässt. Wenn in eine Lösung von 3 Aeq. $\dot{K}\ddot{C}r$, die schwach mit Essigsäure angesäuert ist, das Chromacichlorid eingetröpfelt wird, so erstarrt die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen beim Krystallisiren.

---

4) *Einige Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers.*

Die bisher bekannten Verbindungen des Cyanquecksilbers mit Haloid- oder Sauerstoffsalzen anderer Elemente betrachtet A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 241) anders rationell zusammengesetzt, als man gewöhnlich zu thun pflegt, weil es im Wesen der chemischen Affinität liege, dass nur solche binäre Verbindungen sich vereinigen können, die *ein* gemeinschaftliches Element besitzen. Nach dem Verf. sind daher für $2HgCy + KJ$ und $2HgCy + \dot{K}\ddot{C}r$ die eigentlichen Formeln: $(KCy + HgCy + HgJ)$ und $(KCy + HgCy + \dot{H}g\ddot{C}r)$. Diese Ansicht findet ihre Stütze in der Entwickelung von Blausäure durch die allerschwächsten Säuren aus diesen Salzen und in der synthetischen leicht auszuführenden Darstellung aus den je drei Constituenten. Trägt man in 1 At. $KCy + HgCy$ Lösung 1 At. HgJ ein, so erhält man die bekannte Verbindung rasch krystallisirt.

Kocht man lange Zeit dieselbe Lösung des Cyanquecksilberkaliums mit basisch chromsaurem Quecksilberoxyd,

so scheidet sich zuerst basisches Cyanquecksilber aus und die gelbe Mutterlauge liefert schöne gelbe Krystalle von $KCy + HgCy + \dot{H}g\ddot{\ddot{C}}r$.

Das diesem correspondirende schwefelsaure Salz scheint nicht zu existiren.

Analog erhält man die Verbindung $2HgCy + \dot{A}g\ddot{\ddot{N}} + 4\dot{H} = (AgCy + HgCy + \dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 4\dot{H})$ wenn Cyansilber in der wässrigen Lösung der andern Salze gelöst wird, was sehr leicht geschieht.

Wenn Cyanquecksilber und neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Cyansilber lange Zeit und in viel Wasser gekocht werden, so giebt die eingedampfte Lösung grosse Krystalle (Octaëdersegmente), die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind, durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure nicht, durch Natronlauge sogleich zersetzt werden, bei 80° trübe werden, Wasser bis 240° verlieren, dann sich aufblähen und zerlegen. Sie bestehen aus $AgCy + HgCy + \dot{H}g\ddot{\ddot{S}} + \dot{H}$.

	Berechnet.		Gefunden.
Ag	25,9	26,0	26,5
Hg_2	47,97	—	—
Cy_2	12,49	—	—
O	1,92	—	—
$\ddot{\ddot{S}}$	9,56	—	10,33
$\dot{H}$	2,16	—	3,28

Wenn bei der Darstellung dieses Salzes nicht lange genug gekocht wird, so scheidet sich zuerst ein in Nadeln krystallisirendes aus, welches ebenfalls dieselben Bestandtheile enthält.

---

5) *Ueber Quecksilbermethyl.*

Die Isolirung dieses Radicals, welche bisher noch nicht versucht zu sein scheint, ist von G. B. Buckton unternommen (Chem. Gaz. No. 370. p. 117.)

Reines Quecksilbermethyljodid, mittelst des Sonnenlichts bereitet, wurde mit Cyankalium gemengt und in

kleinen Portionen destillirt. Das flüssige Destillationsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt. Man erhielt eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von süsslichem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr entzündlich, spec. Gew. 3,069 und einem Siedepunkt zwischen 93—96° C. Die Analyse führte zu der Formel HgC_2H_3. Die Bildung geschah also: $C_2H_3Hg_2J + KCy = C_2H_3Hg + KJ + Hg + Cy$. Das Cyan hinterbleibt als Paracyan.

Die Dampfdichte betrug 14,86, berechnet 15,9 (genauer 16,035).

Man kann auch das Quecksilbermethyl durch Zersetzung des Jodids mittelst Kalihydrat oder Kalk erhalten, aber dabei wird viel des Methyls zerlegt, denn $2.(C_2H_3Hg_2J) + 2\dot{K}\dot{H} = C_2H_3Hg + 3\dot{H}g + \dot{H} + 2KJ + C_2H_4$.

Mit Chlor, Brom, Jod u. s. w. zerlegt sich das Quecksilbermethyl in Methylgas und die Verbindung mit 2 At. Quecksilber: $2.(C_2H_3Hg) + J = C_2H_3Hg_2J + C_2H_3$. Aehnlich ist die Zersetzung mittelst Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure: $2.(C_2H_3Hg) + HCl = C_2H_3Hg_2Cl + C_2H_3H$.

Mit Zinnchlorid bildet das Quecksilbermethyl eine krystallinische Verbindung, die durch Wasser in $C_2H_3Hg_2Cl$ und ein lösliches Zinnsalz zerlegt wird. Eine ähnliche Einwirkung hat Dreifach-Chlorphosphor.

Kautschuk, Harze und Phosphor lösen sich leicht im Quecksilbermethyl, aber Schwefel nur unbedeutend.

Durch Erhitzen des Quecksilbermethyls mit Quecksilberjodid kann man leicht $C_2H_3Hg_2J$ erhalten.

Die dem Quecksilbermethyl entsprechende Aethylverbindung hat der Verf. ebenfalls dargestellt. Indessen hat sie grosse Neigung in höhern Temperaturen sich zu zerlegen und der Verf. hat nur beobachtet, dass sie jenseits 100° siedet und mit einer mehr russenden Flamme brennt.

LV.

Ueber die Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Rüben.

Von

Friedrich Michaëlis.

Die Frage: ob in den Zuckerrüben neben dem Rohrzucker noch eine andere Zuckerart enthalten sei? habe ich früher dahin beantwortet, dass in den unreifen, reifen und eingemietheten Rüben, mag der Saft derselben sauer, oder neutral sein, immer nur Rohrzucker enthalten sei.

Ich hatte ermittelt, dass eine Auflösung von Rohrzucker durch Kalk, selbst in einer Temperatur von 117° C. keine Veränderungen erleidet, und behandelte den Saft von jeder der oben angegebenen Arten von Rüben (den unreifen, reifen und eingemietheten) auf die Weise, dass ich ihn mit Bleiessig fällte, die filtrirte Flüssigkeit mit Hydrothionsäure zerlegte, die Flüssigkeit mit Kalk neutralisirte, darauf mit 1 p. C. Kalk aufkochte, die aufgekochte Flüssigkeit mit Kohlensäure übersetzte, nochmals aufkochte, hierauf über 10 p. C. Knochenkohle filtrirte, worauf der Saft bei der Kupferprobe nicht eher eine Ausscheidung von Kupferoxydul bewirkte, als bis das Wasser des Wasserbades in welches das Glas mit der kupferhaltigen Flüssigkeit gestellt wurde, zum Sieden gekommen war.

Diese Erscheinung musste nothwendig obige Antwort herbeiführen.

Als ich ferner nachgewiesen hatte, dass bei der Scheidung des Rübensaftes durch das Freiwerden von Aetzalkalien Rohrzucker zerstört werde, dass aber das Freiwerden von Aetzalkalien und die Zerstörung von Rohrzucker bei der Scheidung durch einen Zusatz von Chlorcalcium verhindert werden könne, wurde obige Behauptung durch die Versuche zur Begründung meines Scheidungs-Verfahren bestätigt, indem bei den Scheidungen, wenn zu denselben die nöthige Menge Chlorcalcium verwendet worden war, die

Polarisation des geschiedenen Saftes mit der Polarisation des rohen Saftes in Uebereinstimmung gefunden wurde.

Solcher Versuche habe ich eine grosse Anzahl gemacht und zum Theil veröffentlicht. Hier will ich noch einen derselben anführen der im September 1850 mit Rüben aus Stassfurt gemacht wurde, ungeachtet bei demselben sich nicht wie in vielen anderen Versuchen eine vollkommene Uebereinstimmung der Polarisation des rohen und des geschiedenen Saftes gezeigt hatte, sondern weil bei demselben in einem Rübensafte eine so grosse Menge Zucker nachgewiesen wurde, wie ich diese früher nie gefunden hatte und auch später nur noch einmal in Czakowitzer Rüben annährend gefunden habe, und weil in diesem Versuche ein Theil des geschiedenen Rübensaftes mit dem Kalke bis zu einem Dritttheil eingekocht wurde, bevor er wie ein anderer Theil desselben, der Polarisation unterworfen wurde.

Der Saft jener Rüben hatte bei 17,5° C. 1,0822 spec. Gewicht. Er polarisirte mit einem Neuntel Bleiessig vermischt + 62 p. C. Soleil, + 24,5° Mitscherlich. Seine Polarisation war also + 68,88 p. C. S., + 27,22° M., sein Gehalt an Rohrzucker war demnach, da nach meinem damaligen Instrumente eine 15 p. C. Zucker enthaltende Lösung von Rohrzucker in Wasser nach Soleil 57,5 p. C. und nach Mitscherlich 23° (halb blau, halb roth) polarisirte, der einer Rohrzuckerlösung in Wasser, die nach S. 17,97 p. C. nach M. 17,75 p. C. Rohrzucker enthält.

1000 Grammen Saft
5 „ Kalk
3,5 „ Chlorcalcium

wurden gemischt und bis 94° C. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der geschiedenen Mischung durch Zusatz von Wasser auf 1008,5 Gr. gebracht und filtrirt. Der filtrirte Saft wog 816,4 Grammen.

416,4 Grammen des geschiedenen, filtrirten Saftes wurden mit Kohlensäure gefällt aufgekocht. Das Aufgekochte wurde, nachdem es erkaltet war, mit Wasser auf 416,4 Gr. Gewicht gebracht, mit 20 p. C. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Der so behandelte Saft hatte bei 19,5° C.

1,07805 spec. Gewicht, polarisirte + 68,5 p. C. S., + 27° M. und war demnach sein Rohrzuckergehalt, gleich der einer Rohrzuckerlösung in Wasser, die nach S. 17,8 p. C. nach M. 17,6 p. C. Rohrzucker enthält.

400 Gr. des geschiedenen filtrirten Saftes wurden bis auf 133,333 Gr. Gewicht eingekocht. Das Eingekochte wurde mit Kohlensäure gefällt, hierauf aufgekocht mit Wasser auf das Gewicht von 400 Gr. gebracht und mit 20 p. C. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Das Filtrat hatte bei 19,5° C 1,07835 spec. Gewicht, polarisirte 68,5 p. C. S. und 27° M., hatte desshalb einen Rohrzuckergehalt, der gleich war einer Rohrzuckerlösung in Wasser, die nach S. 17,8 p. C. nach M. 17,6 p. C. Rohrzucker enthält.

Die Differenz in der Polarisation des rohen und des geschiedenen Saftes schien mir damals allein darin ihren Grund zu haben, dass bei der Scheidung des Saftes noch nicht genug Chlorcalcium verwendet worden; dass aber sowohl der mit dem Kalke gekochte, als der mit dem Kalke nicht gekochte Saft eine ganz gleiche Polarisation gehabt hatten, schien mir unbedenklich dafür zu sprechen, dass das Polarisirende des Rübensaftes nur Rohrzucker sei.

Die Erscheinung, dass der Rübensaft zu Buckau in der Campagne $18^{57}/_{58}$ von Anfang an und fortwährend sauer war, die Klagen der meisten Fabrikanten über den geringen Zuckergehalt ihrer Rüben und die schlechte Arbeit in ihren Fabriken, während andere mit dem Zuckergehalt ihrer Rüben und theils auch mit der Art, wie sich dieselben verarbeiten liessen, zufrieden waren, bestimmten mich den vorstehenden Versuch bei Rüben aus verschiedenen Gegenden und mit der Abänderung zu wiederholen, dass auf 300 Gr. Saft 1,8 Gr. Aetzkalk und 1,2 Gr. Chlorcalcium zur Scheidung verwendet, die geschiedenen Säfte niemals mit dem Kalke verdampft und mit Kohlensäure neutralisirt, sondern sofort über 50 p. C. Knochenkohle filtrirt und zuletzt noch der Kupferprobe unterworfen wurden. Auch beschloss ich noch verschiedene andere Versuche mit den hierbei gewonnenen Rübensäften anzustellen.

Ich will die Resultate der mit den Säften auf die zuerst angegebene Weise angestellten Versuche in einer Ta-

belle zusammenstellen und dieser Tabelle eine Beschreibung der ausserdem mit den gewonnenen Säften angestellten Versuche folgen lassen; diese Resultate wieder tabellarisch zusammenstellen und dieser Tabelle meine Folgerung aus den Versuchen folgen lassen.

Ich bemerke jèdoch, dass bei den Versuchen dasselbe Soleil'sche Instrument angewendet wurde, das ich bei früheren Versuchen angewendet habe, das für eine 15 p. C. Rohrzucker enthaltende Rohrzuckerlösung 57,5 p. C. und für eine Lösung die in 100 C. C. 15 Gr. Rohrzucker enthält 54,2 p. C. zeigt. Von meinem Mitscherlich'schen Instrumente hatte ich mich aus Gefälligkeit getrennt und zu diesen Versuchen ein neues Instrument angeschafft, welches für halb blau halb roth bei einer 15 p. C. Zucker enthaltenden Lösung nur 21,9, und für eine Lösung, die in 100 C. C. 15 Gr. Rohrzucker enthält nur 20,6 zeigte. Nach der Inversion der ersten Art der Zuckerlösung war die Drehung nach Links für halb blau halb roth 8,25°.

Im August 1858 habe ich dasselbe einer Reparatur unterworfen, seine Rechtsdrehung ist jetzt die des früheren Instrumentes, nämlich für halb blau halb roth 23° bei der ersten und 21,67° bei der zweiten Art der Zuckerlösung Die Linksdrehung ist 8,45° für die erste Art der Zuckerlösung und 7,96° für die zweite Art der Zuckerlösung.

Nach diesen Drehungen habe ich in den folgenden Tabellen die bei dem fehlerhaften Instrumente beobachteten Drehungen rectificirt.

Diese Versuche zeigen zunächst:

1) Direct zu Berechnungen brauchbare Polarisationen werden erhalten, wenn man dieselben auf Flüssigkeiten von gleichem Volum bezieht, wesshalb ich auch im Folgenden die Polarisationen für 100 C. C. der angewendeten Flüssigkeit berechnen werde.

2) Eine so grosse Verschiedenheit im Zuckergehalte der Rüben ganz nahe gelegener Orte mit gleichem Boden und gleicher Bodencultur, wie ich sie früher in dem Grade nie bemerkt habe.

3) Der Saft aller Rüben des Jahres 1857 war sauer,

was in den 19 Jahren da ich Zuckerfabrikant bin nicht der Fall gewesen ist.

4) Von allen geschiedenen Säften wurde das Kupferoxyd in der Kupferprobe früher zu Kupferoxydul reducirt als es nach meinen früheren Versuchen der Fall sein durfte.

5) Eine gegen die Polarisation des rohen Saftes mit der Zeit der Aufbewahrung steigende Zunahme der Polarisation des geschiedenen Saftes. Namentlich zeigen diese Zunahme der Polarisation die geschiedenen Säfte der welken Rüben unter No. 11, 14 und 15.

Welche Ursachen veranlassen das von den Rüben früherer Jahre abweichende Verhalten der Rüben des Jahres 1857 und welche links polarisirende Substanz bildet sich beim Aufbewahren dieser Rüben, verringert die Polarisation des rohen Saftes, verschwindet bei der Scheidung, und macht, dass der geschiedene Saft stärker polarisirt als der rohe?

Französische Chemiker behaupten, dass Asparagin in der Rübe enthalten sei, das in einer sauren Flüssigkeit stark rechts, in einer alkalischen Flüssigkeit schwach links dreht.

Obwohl nach diesen Polarisationen des Asparagins, die bei den Rübensäften des Jahres 1857 beobachteten Polarisationen in diesen Säften kein Asparagin vermuthen liessen, habe ich zur Auffindung desselben dennoch die folgenden Versuche angestellt.

A. Versuche zur Auffindung von Asparagin.

a) Von dem Buckauer Rübensafte No. 4 der Tabelle wurden 116 C. C. der zur Polarisation gebildeten, bleihaltigen Flüssigkeit mit Hydrothionsäure gefällt, filtrirt und das Schwefelblei ausgesüsst. Das Filtrat wurde im Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdampft, dieser Syrup wurde in einem Platintiegel in schmelzendes Eis gestellt und 72 Stunden in dieser Umgebung gelassen. Es war aus demselben kein Aspargin krystallisirt.

b) Von dem Trohser Rübensafte No. 7 wurden 300 Gr. mit 6 Tropfen Schwefelsäure und Bierhefe versetzt bei 30° C. in einer Entbindungsflasche, welche mit einem durch-

bohrten Korke verschlossen wurde, in welchen eine lange, an beiden Enden offene Glasröhre eingepasst war, zum Gähren gebracht und die Gährung 72 Stunden unterhalten. Die gegohrene Flüssigkeit wurde filtrirt, das Filtrat hatte bei 9° C. 1,0023 spec. Gewicht. 54 C. C. des Filtrats wurden mit 6 C. C. Bleiessig vermischt filtrirt. Diese Flüssigkeit polarisirte 0°. 200 C. C. des Filtrats wurden im Wasserbade zur Verflüchtigung des Weingeistes verdampft, hierauf wurde das Volum des Rückstandes durch Wasser auf 200 C. C. gebracht und diese Flüssigkeit mit ⅓ Volum Bleiessig vermischt, filtrirt.

160 C. C. der filtrirten Flüssigkeit, welche aus 144 C. C. Saft gebildet waren, wurden mit Hydrothionsäure zerlegt, filtrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade eingedickt, das Eingedickte in einem Silbertiegel in schmelzendes Eis gestellt und in dieser Lage 72 Stunden erhalten. In dem Eingedickten hatten sich Krystalle gebildet, welche kein Asparagin waren und sich desshalb leicht in Wasser von 0° Temperatur lösten.

c) 300 Gr. Saft der Kleinottersleber Rüben No. 8 wurden wie im vorigen Versuche der Gährung unterworfen, und die gegohrene Flüssigkeit aus einer Retorte mit Kühlapparat, in dem die Temperatur auf 0° gehalten wurde, destillirt bis 150 Gr. überdestillirt waren.

Das Destillat hatte bei 15,55° C 0,98095 spec. Gewicht, enthielt folglich 12,26% Richter Alkohol, welches an Alkohol für 100 Theile Saft 6,13% Richter beträgt und die, da 100 Gewichtstheile Rohrzucker 53,81 Gewichtstheile Alkohol geben, in 100 Gewichtstheilen Saft 11,39 Gewichtstheile Rohrzucker anzeigen, so dass durch die Gährung in 100 C. C. Saft, da derselbe bei 17,5° C. 1,0623 spec. Gewicht hatte, bei dieser Temperatur 12,1 Gr. Rohrzucker ermittelt waren. Diess Resultat entspricht dem durch Rechtspolarisation ermittelten Gehalte des Saftes an Rohrzucker nicht, und giebt ein Zeugniss ab, dass die Gährung und Destillation des Rübensaftes zur Erzielung eines brauchbaren Resultates noch mit mehr Umsicht, als geschehen war, angestellt werden müsse.

Der Rückstand von der Destillation wurde filtrirt und

das auf dem Filter Verbleibende so lange mit Wasser ausgesüsst, bis 300 Gr. filtrirter Flüssigkeit gewonnen waren. Die gewonnene Flüssigkeit wurde mit 50 p. C. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Sie polarisirte 0° enthielt also kein Asparagin.

d) Von dem Dodendorfer Rübensafte No. 9 wurden 400 Gr. mit 8 Tropfen Schwefelsäure und Bierhefe in einer Retorte mit vorher angegebenem Kühlapparat, wie früher zum Gähren gebracht, wobei die gährende Flüssigkeit überstieg, so dass auch dieser Versuch kein genaues Resultat geben konnte. Nichts desto weniger wurde die Flüssigkeit nach 72 Stunden destillirt, das Destillat rectificirt und die rectificirte Flüssigkeit durch Wasser auf 200 Gr. Gewicht gebracht. Diese 200 Gr. zeigten an einem genauen Alkoholometer 13, 5 p. C. Tralles gleich 10,92 p. C. Richter, welche im Safte nur für 10,15 p. C. Rohrzucker sprechen, so dass 100 C. C. Saft von 1,06273 spec. Gewichte bei 17,5° C. 10,77 Gr. Rohrzucker enthalten hätten, während die Polarisation 11,99 Gr. in ihnen nachgewiesen hatte; wesshalb auch dieser Versuch, wie zu erwarten war, als Gährungsversuch keine Beachtung verdiente. Die gegohrene und über 50 p. C. Knochenkohle filtrirte Flüssigkeit polarisirte 0°. Es war also kein Asparagin in derselben.

Wenn nun nach den vorstehenden Versuchen anzunehmen war, dass in den Rübensäften von 1857 kein Asparagin und ferner auch keine andere links polarisirende Substanz als ein links polarisirender Zucker enthalten sein könne; es sei denn, dass diese Substanz gleich dem Zucker, bei der Gährung zerstört werde, so wurde, um im Rübensafte neben dem Rohrzucker eine andere Zuckerart nachzuweisen, der Weg der Inversion betreten.

B. Verhalten des achtzehn hundert sieben und fünfziger Rübensaftes zur Inversion.

Um für meine Instrumente zu wissen, wie viel eine Auflösung von 15,919 Gr. Rohrzucker in Wasser bis zum Volumen von 100 C. C. bei 17,5° C., also eine 15 p. C. Rohrzucker enthaltende Rohrzuckerlösung nach ihrer Inversion links polarisire, wurden folgende Versuche angestellt.

a) 300 Gr. einer solchen Rohrzuckerlösung wurden mit 0,450 Gr. Weinsteinsäure ½ Stunde gelinde gekocht. Hierauf wurde in die Flüssigkeit nach und nach 1,800 Gr. zerriebener carrarischer Marmor gegeben, worauf nach vollendetem Aufbrausen die Flüssigkeit abgekühlt und durch Wasser auf das Gewicht von 302,64 Gr. gebracht wurde. Die über 50 Gr. Knochenkohle filtrirte Flüssigkeit polarisirte bei 15° C. nach Links.

20,33 p. C. S.
7,9° M.

nach 24 Stunden

21,66 p. C. S.
8,4° M.

so dass also 21,66 p. C. S. und 8,4° M. nach Links so viel Fruchtzucker anzeigen als aus einer Rohrzuckerlösung entsteht, die in 100 C. C. 15,919 Gr. Rohrzucker enthält und in der sich, da 100 Theile Rohrzucker zu 105,26 Theilen Fruchtzucker werden 16,76 Gr. Fruchtzucker befinden.

b) 100 C. C. solcher Rohrzuckerlösung wurden mit 10 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung wurden in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, welche 47 Decimeter lang 2 Decimeter weit war, bei schräger Lage derselben in einem Wasserbade bis 68° C. erwärmt und in dieser Temperatur ¼ Stunde erhalten, während das offene Ende der Röhre durch ein übergestülptes Becherglas verschlossen war, wobei ein Verdampfen aus der Röhre nicht statt fand, indem die Dämpfe sich innerhalb der Röhre an den kalten, über das Wasserbad hinausreichenden Wänden niederschlugen und dieser Niederschlag sich vom Boden der Röhre nicht bis zur Höhe von 35 Decimeter erhob. Nach dem Erkalten bis zu 15° C. wurde die Röhre verschlossen, die Flüssigkeit in derselben gut umgeschüttelt und filtrirt. Sie polarisirte nach 24 Stunden nach Links

19,7 p. C. S. $+\frac{1}{10}=21{,}67$ p. C. S.
7,68° M. $+\frac{1}{10}=8{,}45°$ M.

21,67 p. C. S. und 8,45° M. nach Links zeigen also eine Rohrzuckerlösung an, die in 100 C. C. so

viel Fruchtzucker enthält, als aus 15,919 Gr. Rohrzucker durch Inversion entstehen, nämlich 16,76 Gr. Fruchtzucker.

Derselbe Versuch wurde mit einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 15 Gr. Rohrzucker enthielt, wiederholt. Die Flüssigkeit polarisirte bei 15° C. nach Links

18,6 p. C. S. + $\frac{1}{10}$ = 20,46 p. C. S.

7,24° M. + $\frac{1}{10}$ = 7,96° M.

20,46 p. C. S. und 7,96° M. nach Links zeigen also in 100 C. C. Rohrzuckerlösung, die der Inversion unterworfen wurde, 15 Gr. Rohrzucker oder 15,789 Gr. Fruchtzucker an.

c) 100 Gr. des geschiedenen, über Kohle filtrirten Kleinottersleber Rübensaftes No. 8 wurden auf dieselbe Weise und in demselben Verhältnisse wie in a) behandelt. Der Saft polarisirte nach 24 Stunden bei 15° C. nach Links

19 p. C. S.

7,42° M.

Wenn 21,66 p. C. S. und 8,4° M. nach Links in 100 C. C. einer aus Rohrzucker durch Weinsteinsäure entstandenen Fruchtzuckerlösung 15,919 Gr.. Rohrzucker anzeigen, so waren in 100 C. C. des ausgeschiedenen Kleinottersleber Rübensaftes nach S. 13,94 und nach M. 13,97 Gr. Rohrzucker enthalten.

Diess Resultat und andere Versuche mit diesem Inversionsverfahren, die sehr veränderliche Polarisationen zeigten, veranlassten mich, im Folgenden nur die Inversion mit Chlorwasserstoffsäure anzuwenden. Jetzt halte ich dafür, dass diess Resultat mehr Berücksichtigung verdient als ich damals glaubte und werde es daher gleichfalls in die Tabelle aufnehmen.

d) 50 C. C. des mit Bleiessig gefällten, filtrirten Dodendorfer Rübensaftes No. 9 und 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure wurden gemischt.

33 C. C. dieser Mischung wurden wie in b behandelt, sie polarisirten nach 24 Stunden nach Links

13,4 p. C. S. + $\frac{2}{9}$ = 16,29 p. C. S.

5,2° M. + $\frac{2}{9}$ = 6,35° M.

Entsprechen 21,67 p. C. S. und 8,45° M. einer Fruchtzuckerlösung, die aus einer Rohrzuckerlösung gebildet wurde, welche in 100 C. C. 15,919 Grm. Rohrzucker ent-

hielt, so waren in 100 C. C. Dodendorfer Rübensaftes nach S 11,97 Gr. nach M. 11,96 Grm. Rohrzucker.

e) Der Saft der welken Rüben No. 11 wurde nicht blos zu einem Versuche mit Inversion, sondern auch noch zu einem letzten Gährungsversuche verwendet.

α) 50 C. C. des mit Bleiessig versetzten filtrirten Saftes wurden mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung wurden, wie in b) behandelt, Sie polarisirten nach Links bei 15° C.

13,9 p. C. S. + $\frac{2}{3}$ = 16,93 p. C. S. = einer 12,44 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

5,42° M. + $\frac{2}{3}$ = 6,62° M. = einer 12,47 Grm. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

β) 400 Gr. desselben Rübensaftes wurden bei 40° C. in einer sehr geräumigen Retorte mit Kühlapparat, wie früher in Gährung gebracht und in dieser Temperatur erhalten. Die gährende Flüssigkeit stieg nicht über. Nach 48 Stunden, wo die Gährung beendet schien, wurde destillirt bis 200 Gr. Destillat erhalten waren. Bei 15,55° C. hatte das Destillat 0,98179 spec. Gewicht, enthielt demnach 11,6 p. C. Richter Alkohol, so dass 100 Gewichtstheile Saft 5,8 Gewichtstheile Alkohol gegeben hätten, wonach 100 Gewichtstheile Saft 10,77 Gewichtstheile Rohrzucker enthalten. Da der Saft bei 17,5° C. 1,0624 spec. Gewicht hatte, so enthalten bei dieser Temperatur 100 C. C. Saft 11,44 Gr. Rohrzucker. Der Rückstand von der Destillation wurde filtrirt und das auf dem Filter Zurückbleibende so lange mit Wasser ausgesüsst, bis 400 Gr. Flüssigkeit erhalten waren.

360 C. C. dieser Flüssigkeit wurden mit 40 C. C. Bleiessig gemischt filtrirt. Das Filtrat polarisirte 0°, enthielt also kein Asparagin.

f) Von dem bleihaltigen Safte der Rüben No. 12 wurden 50 C. C. mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung, wie in b) behandelt, polarisirten bei 15° C. nach Links 16 p. C. S. + $\frac{2}{3}$ = 19,55 = einer in 100 C. C. 14,36 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

6,25° M. + $\frac{2}{9}$ = 7,64 = einer in 100 C. C. 14,39 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

Von dem geschiedenen und über Kohle filtrirten Safte wurden 50 C. C. mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung wie in b) behandelt, polarisirten bei 15° C. nach Links 17,8 p. C. S. + $\frac{1}{10}$ = 19,57 p. C. S. = einer in 100 C. C. 14,38 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

6,96° M. + $\frac{1}{10}$ = 7,66 = einer in 100 C. C. 14,43 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

g) Von dem bleihaltigen Safte No. 13 wurden 50 C. C. mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung, wie in b) behandelt, polarisirten nach Links bei 15° C. 15 p. C. S. + $\frac{2}{9}$ = 18,32 S. gleich einer in 100 C. C. 13,46 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

5,84° M. + $\frac{2}{9}$ = 7,14° M. = einer in 100 C. C. 13,45 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

50 C. C. des ausgeschiedenen über Kohle filtrirten Saftes wurden mit 5 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt.

33 C. C. dieser Mischung wurden wie in b behandelt, sie polarisirten nach Links bei 15° C. 16,7 p. C. S. + $\frac{1}{10}$ = 18,37 p. C. S. = einer in 100 C. C. 13,49 Gr. Rohrzucker enthaltenden Rohrzuckerlösung.

6,35° M. + $\frac{1}{10}$ = 7,2° M. = einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 13,55 Gr. Rohrzucker enthält.

h) Von dem bleihaltigen Safte No. 14 wurden 30 C. C. mit 3 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt, wie in b behandelt. Sie polarisirten nach Links bei 15° C. 14,5 p. C. S. + $\frac{2}{9}$ = 17,72 p. C. S. gleich einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 13,02 Gr. Rohrzucker enthält.

5,63° M. + $\frac{2}{9}$ = 6,8° M. gleich einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 12,96 Gr. Rohrzucker enthält.

Von der geschiedenen über Kohle filtrirten Flüssigkeit wurden 30 C. C. mit 3 C. C. Chlorwasserstoffsäure gemischt, wie in b) behandelt, sie polarisirten nach Links bei 15° C. 16,3 p. C. + $\frac{1}{10}$ = 17,93 p. C. S. gleich einer

Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C. 13,17 Gr. Rohrzuc enthält.

6,35° M. + $\frac{1}{10}$ = 6,98° M. gleich einer Rohrzuck lösung, die in 100 C. C. 13,15 Gr. Rohrzucker enthält.

300 Gr. des Saftes wurden in einer Entbindun flasche, wie früher der Gährung unterworfen, die geg rene Flüssigkeit wurde mit $\frac{1}{9}$ Bleiessig versetzt, filtrirt, d Filtrat mit Hydrothionsäure zerlegt, filtrirt und im Wass bade eingedickt. Aus der syrupsdicken Flüssigkeit kr tallisirte kein Asparagin.

i) 50 C. C. des mit Bleiessig gemischten filtrirt Rübensaftes No. 15 wurden mit 5 C. C. Chlorwasserstof säure vermischt.

33 C. C. dieser Flüssigkeit wurden wie in b) behandel sie polarisirten nach Links bei 15° C. 14 p. C. S. + $\frac{2}{9}$ = 17,1 p. C. S. gleich einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. 12,56 Gr. Rohrzucker enthält.

5,46° M. + $\frac{2}{9}$ = 6,67° M. gleich einer Rohrzuckerlösun die in 100 C. C. 12,56 Gr. Rohrzucker enthält.

90 C. C. geschiedener und über Kohle filtrirter Rübe saft wurden mit 10 C. C. Bleiessig versetzt, filtrirt.

50 C. C. dieser Flüssigkeit wurden mit 5 C. C. Chlo wasserstoffsäure versetzt, filtrirt.

33 C. C. dieser Flüssigkeit wurden wie in b) behandel sie polarisirten nach Links bei 15° C. 12,9 p. C. S. + $\frac{2}{9}$ = 15,77 p. C. S. gleich einer Rohrzuckerlösung, die in 100 C. C 11,58 Gr. Rohrzucker enthält.

5,02° M. + $\frac{2}{9}$ = 6,13° M. gleich einer Rohrzuckerlösung die in 100 C. C. 11,55 Gr. Rohrzucker enthält.

Um die unter A und B erhaltenen Resultate zu übersehen und die Rechtspolarisationen der Säfte mit ihren Linkspolarisationen und den letzten Gährungsversuch mit beiden vergleichen zu können, habe ich nachstehende Tabelle (II.) angefertigt.

Folgerungen aus den angestellten Versuchen.

Aus den angestellten Versuchen möchte ich folgern:

1) Dass die in dem Jahre 1857 gewachsenen Rüben kein Asparagin enthalten haben, und dass in den Rüben Asparagin nicht enthalten sei.

2) Dass in dem warmen und trocknen Sommer des Jahres 1857 die Erscheinung, dass Rüben aus gleichem Saamen auf Boden derselben Beschaffenheit und Cultur wie der Boden in der Umgebung von Magdeburg, in geringer Entfernung von einander einen höchst verschiedenen Zuckergehalt enthalten, welcher bei den Rüben mi

No.	Standort der Rüben. Zeit des Versuchs.	Nach der Rechtsdrehung enthalten 100 C. C. Saft gegen 100 C.C. gesch... Gramm an Zucker.	Nach d... Polarisa... thalten ...roher S... 100 C. C... schied... Gramm... Rohr...
4	Buckau den 13. Januar 1858.		
7	Frohse den 15. Januar 1858.		
8	Klein-Ottersleben, den 15. Februar 1858.	—	
9	Dodendorf, den 21. März 1858.	—	
11	Unbekannt, den 8. April 1858.	— 0,86 — 0,90	
12	Unbekannt, den 18. April 1858.	— 0,27 — 0,28	—
13	Unbekannt, den 4. Mai 1858.	— 0,12 — 0,12	—
14	Maehren, den 12. März 1858.	— 0,30 — 0,27	—
	—	— 0,58	—

gehören, die Namen *Links-Teutlose* und *Null-*

der in den Rüben aus der Links-Teutlose ent-

er Links-sation ent-100 C. C. aft gegen . des ge-lenen in men an rucker.	Nach der Links-Polarisation enthielten 100 C. C. roher Saft gegen den Gehalt von 100 C. C. des rohen und geschiedenen Saftes nach der Rechts-Polarisation an Zucker in Grammen.	Asparagin wurde im Safte gesucht und	Bemerkungen.
		nicht gefunden.	—
		nicht gefunden.	—
—	+ 0,10		
—	+ 0,13	nicht gefunden.	Die Inversion war mit Weinsteinsäure bewirkt.
—	+ 0,10		
—	+ 0,13		
—	— 0,02		
—	— 0,03	—	—
—	— 0,02		
—	— 0,03		
—	+ 1,68		
—	+ 1,74	nicht gefunden.	Rüben sehr welk; und angenommen, dass aller Alkohol aus Rohrzucker gebildet worden sei, wurden bei 17,5° C. in 100 C. C. Saft durch die Gährung 11,47 Gr. Rohrzucker nachgewiesen.
	+ 0,82		
	+ 0,84		
	+ 0,38		
	+ 0,40	—	Rüben wenig welk.
00,2	+ 0,11		
00,4	+ 0,14		
0,03	+ 0,85		
0,10	+ 0,84	—	Rüben wenig welk.
	+ 0,73		
	+ 0,72		
0,15	+ 0,87		
0,19	+ 0,81	nicht gefunden.	Rüben wenig welk.
	+ 0,57		
	+ 0,54		
	+ 1,60		

e der Böden in der Umgebung von Magdeb
ger Entfernung von einander einen höchst
Zuckergehalt enthalten, welcher bei den

m Zuckergehalte aus mangelndem Regen, mit em Zuckergehalte aus zur rechten Zeit eingetroffe-egen entsprungen sei, womit in Kleinottersleben an-e Erkundigungen übereinstimmen.

cht trockne Wärme, sondern Wärme in Verbindung egen begünstigt die Bildung des Zuckers.

) Dass der abnorme und trockne Sommer des Jahres eine Veränderung des Rübensaftes herbeigeführt durch welche er sauer war.

nhaltende trockne Wärme erzeugt saure Rübensäfte.

) Dass in den Zuckerrüben des Jahres 1857, unge- der sauren Beschaffenheit ihrer Säfte, doch kein r Zucker als Rohrzucker gebildet worden sei, dass durch die saure Beschaffenheit der Säfte in den ein-theten Rüben bei dazu günstigen Veranlassungen aus Theile des Rohrzuckers zuerst ein 0 dann ein links irender Zucker entstanden sei, der mit der Zeit, be-rs beim Welkwerden der Rüben, sich in seinen Eigen-en immer mehr dem Fruchtzucker näherte.

ie saure Beschaffenheit des Rübensaftes veranlasst Aufbewahren der Rüben die Bildung anderer Zucker-neben dem Rohrzucker.

) Dass der aus dem Rohrzucker zuerst in den Rüben bildende 0 polarisirende Zucker bei der Scheidung in r Polarisation nicht verändert wird. Dass aber der dem 0 polarisirenden Zucker sich zunächst in der bildende links polarisirende Zucker bei der Scheidung polarisirenden verwandelt wird, dass sowohl der durch Scheidung nicht veränderte 0 polarisirende Zucker, als der durch die Scheidung entstehende 0 polarisirende er in der Kupferprobe das Kupferoxyd zu Kupfer-ul bei 94° C. reduciren, und dass desshalb diese Eigen-ft wahrscheinlich auch dem 0 und dem links polari-den Zucker der Rübe zukomme.

Dass der in Rede stehende links polarisirende Zucker ohen Saftes gährungsfähig sei, und dass diese Eigen-t auch wahrscheinlich dem in der Scheidung sich nden und dem in der Rübe entstehenden 0 polarisi-n Zucker zukomme, da beide durch Inversion in links isirenden Fruchtzucker verwandelt werden können.

Für beide Zuckerarten, die sich durch ihre Eigen-ten als bis jetzt unbekannte Zuckerarten charakteri-, schlage ich, da beide in der Zuckerrübe (τευτλον) mmen und beide zur Gruppe der Glykose, Dulkose Mykose gehören, die Namen *Links-Teutlose* und *Null-se* vor.

6) Dass der *in den Rüben* aus der Links-Teutlose ent-

stehende, dem Fruchtzucker sich noch mehr nähernde Zucker, bei der Scheidung zum Theil zerstört werde und einen Zucker zurücklasse, der schon bei 42,5° in der Kupferprobe das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducire.

7) Dass die Erscheinung, dass sich die Rüben des Jahres 1857 in den Miethen stärker erhitzt haben und leichter angefangen haben zu faulen, als in den früheren Jahren aus dem trocknen Zustande der Rüben und des Bodens und der sauern Beschaffenheit des Rübensaftes entsprungen sei, welche letztere bei der unter diesen Umständen eintretenden Erwärmung der Rüben die Bildung von Null- und Links-Teutlose veranlasste.

Zu Buckau wurden seit 17 Jahren die Rüben in unten 3 Fuss breiten nach oben keilförmig zulaufenden und etwa 24 Fuss langen Miethen, die sofort mit 1 Fuss Erde beworfen wurden, eingemiethet. Sechszehn Jahre haben sich die Rüben in diesen Miethen ausgezeichnet erhalten, in der Campagne $\frac{57}{58}$ hatten sich die Rüben in den Miethen erhitzt und dadurch eine Veränderung erlitten, nach welcher in mehreren Miethen eine Fäulniss sich einstellte. Da die Rüben in der Fabrik der Herren Koehne und Boekelmann zu Kleinottersleben auch in der Campagne $\frac{57}{58}$ vorzüglich waren, so habe ich mich bei diesen Herren nach der Art ihres Einmiethens erkundigt und erfahren, dass sie eben so einmiethen lassen wie bis jetzt zu Buckau eingemiethet wurde, dass aber bei ihnen die Miethen oben an den Enden 18 Zoll offen bleiben und hier erst bei eintretender Kälte geschlossen werden.

Ein zu trockner Boden und eine saure Beschaffenheit des Rübensaftes erschwert die Aufbewahrung der Rüben.

8) Dass die saure Beschaffenheit des Rübensaftes in der Campagne $\frac{57}{58}$ und in vielen Fällen der wahrscheinliche Gehalt in demselben an Null- und Links-Teutlose die Veranlassung gewesen sind, dass in der Campagne $\frac{57}{58}$ die Gewinnung des Zuckers aus dem Rübensafte in vielen Fabriken so schwierig gewesen ist, da ein saurer Rübensaft leichter in Gährung übergeht, als ein nicht saurer, und da ferner auch von der Null- und Links-Teutlose anzunehmen ist, dass sie leichter gähren als Rohrzucker. Eine saure Beschaffenheit des Rübensaftes und ein Gehalt desselben von Arten der Teutlose erschweren seine Verarbeitung auf Zucker.

9) Dass zu einer zuverlässigen Bestimmung des Rohrzuckergehaltes im Rübensafte durch Lichtpolarisation am *zweckmässigsten* ein Rübensaft verwendet wird, der zuvor *mit der* hinreichenden Menge Chlorcalcium geschieden *wurde.*

LVI.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Prag.

Von

Friedrich Rochleder.

(Aus den Sitzungsber. der k. Akad. der Wissenschaften. 1858.)

1) Ueber den Galläpfelgerbstoff.

Da Herr Kawalier durch die Behandlung mit Bleisalzen nicht im Stande gewesen war, reinen Gerbstoff darzustellen, d. h. eine Substanz, die bei der Zersetzung keine Ellagsäure und keinen Zucker gegeben hätte, so suchte er auf eine andere Weise zum Ziele zu gelangen.

Tannin (von Hrn. Merk in Darmstadt dargestellt) wurde in der kleinsten erforderlichen Menge Wasser gelöst, mit wenig Bleizuckerlösung versetzt und nach fortgesetztem Schütteln der Niederschlag durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat giebt auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der ebenfalls durch ein Filter entfernt wurde. Dieser letztere Niederschlag lieferte nach dem Vertheilen in Wasser und Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine stark gefärbte, äusserst unreine Gerbsäure. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Bleizuckerlösung in drei Portionen ausgefällt.

Die erste dieser Fällungen gab nach dem Auswaschen mit Wasser, Vertheilen in Wasser, Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff und Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter, eine Lösung, welche nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs in der Wärme durch Kohlensäuregas bei der Behandlung mit Salzsäure, bei Ausschluss der Luft, ziemlich viel Ellagsäure lieferte. Dieser Antheil der Gerbsäure enthielt also eine nicht unbedeutende Menge einer Verunreinigung.

Die zweite Fällung wurde nach dem Auswaschen mit Wasser ebenfalls durch Schwefelwasserstoff unter Wasser

zersetzt, in einem Strom von Kohlensäuregas der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt, nachdem das Schwefelblei durch ein Filter entfernt war.

Diese Lösung des Gerbstoffes wurde mit einer Lösung von Brechweinstein versetzt, und da hiedurch nur eine Trübung, aber keine Fällung der Flüssigkeit herbeigeführt wurde, etwas kohlensaures Ammoniak zugefügt, wodurch ein bedeutender Niederschlag entstand, der auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Hydrothiongas zersetzt wurde. Die vom Dreifach-Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Erwärmen in einem Strom von Kohlensäure von Schwefelwasserstoff befreit und über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet. Nach kurzem Verweilen unter der Glocke tritt eine starke Trübung der Flüssigkeit ein, es scheidet sich eine, nach dem Trocknen bräunlich gefärbte Substanz aus der Lösung ab. Nach Entfernung dieser Verunreinigung durch ein Filter hat man eine fast ganz *farblose Lösung von Galläpfelgerbstoff*, die beim Verdunsten im Vacuo einen farblosen, amorphen Rückstand lässt, dessen wässerige Lösung *bei der Behandlung mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas keine Ellagsäure giebt.* Allein es entstand neben Gallussäure eine kleine Menge von Zucker und eine Spur einer braunen, pulvrigen Materie, die sich als unlöslich aus der Flüssigkeit absetzte.

Die dritte Fällung mit Bleizucker gab nach dem Auswaschen mit Wasser, Vertheilen in Wasser und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Vertreiben des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure in der Wärme, nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter eine Flüssigkeit, die bei Behandlung mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas eine nicht unbedeutende Menge Ellagsäure gab. Mit Brechweinsteinlösung gab diese Flüssigkeit einen schwach gelblichen, gelatinösen Niederschlag, der die Poren des Filters so verstopfte, dass er nicht ausgewaschen werden konnte.

Noch habe ich hier der Versuche Erwähnung zu thun, die Herr Kawalier über das Verhalten des Tannin gegen starke Basen anstellte, bei Ausschluss der Luft.

Eine Portion Tannin, in wenig Wasser gelöst, wurde mit Schwefelsäure partiell ausgefällt, die gelblichen, nach einiger Zeit zusammenbackenden, klebenden Flocken entfernt und von Neuem Schwefelsäure zugesetzt. Als die Flocken rein weiss erschienen, wurden sie gesammelt, von der sauren, etwas gefärbten Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und die Lösung in einen Kolben gebracht, aus dem die Luft durch Wasserstoffgas verdrängt und durch dieses ersetzt wurde. Es wurde hierauf, ohne Luft zutreten zu lassen, eine überschüssige Menge von Barythydrat, in heissem Wasser gelöst, in den Kolben gebracht. Der anfangs entstehende Niederschlag von gerbsaurem Baryt, von schwach gelblicher Farbe, wird bald bräunlich, wenn der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt wird. Nach zwei bis drei Stunden langem Erhitzen bemerkt man keine weitere Veränderung mehr. Es wurde nun statt Wasserstoff Kohlensäure durch den Kolben geleitet, nach dem Erkalten der Inhalt des Kolbens auf ein Filter gebracht, die abfiltrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, der Niederschlag entfernt, das im Filtrat enthaltene Blei durch Schwefelwasserstoff und der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und Kohlensäure weggeschafft. Diese Flüssigkeit hinterlässt, über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet, einen stark sauer schmeckenden, syrupdicken Rückstand, der sich beinahe vollkommen in Alkohol löst. Der geringe im Alkohol unlösliche Antheil lässt beim Verbrennen ziemlich viel feuerbeständigen Rückstand.

Die alkoholische Lösung, von dem in Alkohol unlöslichen Theile durch ein Filter getrennt, wurde im Wasserbade eingedampft und bei 100° C. getrocknet.

0,291 Substanz gaben 0,4829 Kohlensäure und 0,1668 Wasser.

0,1133 gaben 0,001 Asche, oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefunden.
C_{24}	=	144	45,71	45,26
H_{19}	=	19	6,03	6,37
O_{19}	=	152	48,26	48,37
		315	100,00	100,00

Eine Lösung dieser Säure in Wasser, mit Barytwasser neutralisirt und mit wasserfreiem Weingeist zersetzt, giebt einen Niederschlag in Form von weissen Flocken, die beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenkleben und nach dem Erkalten zu einer spröden Masse erstarren. Bei 100° C. getrocknet gaben 0,1004 von dem Barytsalz 0,065 schwefelsauren Baryt oder 42,51 p. C. Baryt.

Säure und Salz sind mithin als unreine Glucinsäure und unreiner glucinsaurer Baryt anzusehen. Um die Glucinsäure rein zu erhalten, hat Hr. Kawalier neue Mengen von Tannin in etwas abgeänderter Weise durch Baryt zersetzt.

Eine wässerige Tanninlösung wurde in einer Atmosphäre von Wasserstoff mit Barytlösung zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit nach vollendeter Zersetzung und völligem Erkalten durch ein Filter von dem gallussauren Baryt getrennt, das gelblich gefärbte Destillat mit Luft geschüttelt und der dabei sich bildende rostfarbe Niederschlag entfernt. Das Filtrat giebt mit Eisenoxydsalzen keine Reaction auf Gallussäure mehr. Um den Baryt zu entfernen, wurde etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die von dem schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit ist beinahe farblos. Um die Schwefelsäure zu entfernen, wurde der Flüssigkeit etwas Bleiessig zugesetzt und das schwefelsaure Bleioxyd durch ein Filter weggeschafft. Man fällte hierauf die Flüssigkeit durch Bleiessig vollständig aus, vertheilte den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in Wasser und zersetzte durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Die überschüssige Menge Schwefelwasserstoff wurde durch Erwärmen und Kohlensäure weggeschafft und die Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb ein dicker, zähflüssiger, gelblicher Syrup von stark saurem Geschmack, der bei 100° C. getrocknet und mit folgendem Resultate analysirt wurde.

0,2608 Substanz gaben 0,4287 Kohlensäure und 0,1442 Wasser.

0,0865 liessen nur 0,0004 unverbrennlichen Rückstand, was in 100 Theilen folgender Zusammensetzung entspricht:

		Berechnet.	Gef. nach Abzug der Asche.
C_{16}	= 96	45,07	45,04
H_{13}	= 13	6,10	6,17
O_{13}	= 104	48,83	48,79
	213	100,00	100,00

$$C_{16}H_{13}O_{13} = C_{16}H_{11}O_{11} + 2HO.$$

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Barytwasser übersättigt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas entfernt und die Lösung mit Alkohol versetzt. Es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der bei 100° C. klebend wird und beim Erkalten wieder zu einer spröden Masse erstarrt, die sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt.

0,1206 bei 100° C. getrocknet gaben 0,0809 schwefelsauren Baryt oder 44,06 p. C. Baryt.

Die Formel $C_{16}H_{11}O_{11} + 2BaO$ verlangt 43,96 p. C. BaO.

Das Salz ist also ein neutrales, es kommt in seiner Zusammensetzung mit dem von Mulder analysirten Kalksalze überein, für welches Mulder die Formel

$$2(C_8H_5O_5, CaO) + 1HO$$

aufstellte.

Die von Herrn Kawalier dargestellte Säure gleicht in allen ihren Reactionen der Glucinsäure und gleicht ihr vollkommen in allen Eigenschaften mit Ausnahme einer einzigen. Die Glucinsäure aus Tannin konnte nicht fest erhalten werden, sie war stets klebend, während die Glucinsäure aus Zucker als ein fester, harter Körper beschrieben wird.

Herr Kawalier löste reinen Traubenzucker in möglichst wenig Wasser, brachte die Lösung in einen Kolben, ersetzte die Luft darin durch Wasserstoffgas und setzte Barytlösung im Ueberschuss zu. So lange die Temperatur den Siedepunkt nicht erreicht, bleibt die Flüssigkeit weingelb; so wie aber die Flüssigkeit zu kochen beginnt, färbt sie sich auch braun. Da bei diesem Versuche aller Zutritt von Sauerstoff ausgeschlosssen ist, so ergiebt sich daraus, *dass die Bildung* brauner Zersetzungsprodukte *lediglich von dem Temperaturgrade* abhängig ist. Die

Flüssigkeit, welche während des Kochens abdestillirte, war farblos. Sie wurde mit Kochsalz gesättigt und so lange destillirt, bis das Destillat geruchlos war. Dieses Destillat wurde wieder mit Kochsalz gesättigt und so zu wiederholten Malen verfahren. Man erhielt so einige wenige Tropfen einer Flüssigkeit, die nichts anderes war als Aceton.

Der Inhalt des Kolbens wurde mit Kohlensäure behandelt und der kohlensaure Baryt durch ein Filter entfernt. Er war gefärbt und gab, mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, eine braune Flüssigkeit, aus der sich nach einigem Stehen eine braune Substanz absetzte.

Die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure versetzt, der schwefelsaure Baryt durch ein Filter entfernt und das Filtrat der Destillation unterworfen. Das Destillat ist farblos, klar, von stark saurer Reaction und starkem, eigenthümlich süssem, an *Foenum graecum* erinnerndem Geruche. Dieser Geruch ist an dem Rohzucker der Colonien deutlich zu bemerken.

Dieses süssriechende, saure Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt in Berührung gebracht, von dem unter Aufbrausen sich eine ziemlich beträchtliche Menge auflöste. Die filtrirte, farblose Lösung wurde über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet. Es bleibt eine schwach süss riechende, sehr wenig gelblich gefärbte Masse von spröden Nadeln zurück. Im Wasser sind diese Krystalle sehr leicht löslich und fallen aus der concentrirten Lösung in Wasser auf Zusatz von Alkohol als weisses Krystallmehl nieder.

Im Vacuo getrocknet gaben **0,1619** des Barytsalzes **0,1523** schwefelsauren Baryt oder **0,10002** Baryt.

0,7609 gaben **0,4196** Kohlensäure und **0,134** Wasser.

Dieses entspricht nahezu folgender Formel:

			Berechnet.	Gefunden.
C_6	=	36	14,94	15,03
H_4	=	4	1,96	1,95
O_6	=	48	19,90	21,24
2BaO	=	153,066	63,50	61,78
		241,066	100,00	400,00

Das Salz, was offenbar nicht ganz rein war, ist dieser Zusammensetzung nach ameisenessigsaurer Baryt. Die

fussriechende Säure ist keinesfalls ein Gemenge von Essigsäure und Ameisensäure, sondern eine Doppelsäure, weit verschieden von einem Gemenge der beiden Säuren.

Da nun beim Behandeln des Tannin mit Baryt, bei Ausschluss der Luft, sich Glucinsäure bildet und Spuren von Ameisenessigsäure sich auch durch den Geruch bemerkbar machen, so ergiebt sich daraus, dass das Kohlenhydrat, welches bei Zersetzung des unreinen Tannin neben Gallussäure zum Vorschein kömmt, sich wie Traubenzucker gegen Alkalien verhält.

Herr Kawalier benützte den Destillationsrückstand von der Bereitung der Ameisenessigsäure, um daraus Glucinsäure darzustellen. Um die kleine Menge von Schwefelsäure, welche die Flüssigkeit enthielt, wegzuschaffen, wurden ein paar Tropfen Barytwasser zugesetzt, der schwefelsaure Baryt durch ein Filter entfernt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, wobei sich nicht unbedeutende Mengen desselben lösen. Er wurde in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei hinweggeschafft, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und die Lösung der Säure im Vacuo über Schwefelsäure eingedampft.

Auch hier blieb die Glucinsäure als weiche Masse zurück, die auch nach dem Trocknen bei 100° C. nicht hart oder pulverisirbar wurde.

Die angeführten Versuche des Herrn Kawalier beweisen, dass das Tannin frei von der Verunreinigung mit dem Körper erhalten werden kann, welcher bei der Behandlung mit Säuren Ellagsäure liefert. Allein es gelingt nach diesen Versuchen, die Reinigung des Tannin nicht vollkommen von einem zweiten Körper, der bei der Zersetzung Zucker liefert, obwohl die Menge dieser Verunreinigung so weit herabgedrückt werden kann, dass die Menge des Zuckers nur 4 p. C. vom Gewichte des zur Zersetzung verwendeten Tannin beträgt.

Diese Versuche bestätigen die Resultate von W. Knop der bis auf 4 — 6 p. C. Verlust, der aus Ellagsäure und einem Kohlenhydrat bestand, alles Tannin in Gallussäure überführte.

Diese kleinen Mengen Zucker zeigen deutlich, dass das Tannin nicht in die Klasse von Körpern eingereiht werden kann, zu welchen wir das Salicin, Amygdalin, Aesculin, Phloridzin u. s. w. zählen.

Man müsste annehmen, dass bei der Spaltung des Tannin wenigstens eilf Aequivalente von Gallussäure auf ein Aequivalent Zucker entstehen. Es bleibt somit nichts übrig, als zuzugeben, dass Tannin und die Gallussäure in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie Dextrin und Traubenzucker, oder in einem ganz ähnlichen, dass unter Aufnahme der Elemente des Wassers reines Tannin sich in Gallussäure umwandelt, wenn es mit Säuren oder Alkalien bei Ausschluss der Luft einer höheren Temperatur eine Zeit hindurch ausgesetzt wird, und dass die kleinen Mengen von Zucker, die dabei entstehen, von Verunreinigungen herrühren, die zu entfernen bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Es wird, um über das Tannin und seine Natur ins Reine zu kommen, vor allem nöthig sein, Mittel und Wege ausfindig zu machen, es frei von jeder Verunreinigung darzustellen und die Natur der Gallussäure zu studiren, die so viel wie unbekannt ist. Ob die Gallussäure eine Säure oder eine Aldehyd ist, und dergleichen Fragen mehr, sind bis jetzt unbeantwortet. Ob die Formel des Tannin 14 Aequivalente Kohlenstoff enthält, oder 28 oder 42 u. s. w. ist aus den bis jetzt gemachten Versuchen nicht zu ersehen, aber so viel ist gewiss, dass die ältere so wie die neuere Formel von Strecker falsch sind, dass der Kohlenstoff des Tannin weder 40 Aequivalente noch 54 Aequivalente beträgt, sondern 42 oder 56, wenn das Atomgewicht des Tannin wirklich so hoch sein sollte. Weitere Versuche über das Tannin werde ich bald vorlegen können; sie sind der Beendigung nahe.

2) Ueber Albumin der Hühnereier.

Herr Lorenz Mayer hat eine Untersuchung des Albumin des Weissen der Hühnereier begonnen. Ich theile hier die von ihm erhaltenen Resultate mit. Die Fortsetzung der Untersuchung, welche Herr Mayer nicht

selbst ausführen konnte, wird nachfolgen. Es sollen die Versuche auf eine grössere Anzahl von sogenannten Proteinsubstanzen ausgedehnt und erst dann publicirt werden, wenn alle diese in einander greifenden Arbeiten vollendet sein werden.

Das Weisse von 60 Hühnereiern wurde mit Wasser vermischt und nach dem Schlagen mit einem Glasstabe und Filtriren durch ein Filter von feiner Leinwand so lange mit Alkohol versetzt, bis ein Niederschlag entstand; dieser wurde auf einem Leinwandfilter gesammelt und gut ausgepresst. Beim Filtriren des mit Wasser verdünnten Eiweisses bleibt eine nicht unbeträchtliche Menge einer zähflüssigen schleimigen Masse auf dem Filter zurück, die beseitigt wurde.

Das so erhaltene, etwas Weingeist zurückhaltende Albumin wurde in einen geräumigen Glaskolben gebracht und mit einem Gemisch von einem Volum concentrirter Salzsäure und fünf Volumen Wasser übergossen. Die Luft wurde aus dem Gefässe durch einen Strom von Kohlensäure ausgetrieben, der Inhalt desselben auf eine Temperatur von 80° C. gebracht und durch drei Stunden bei dieser Temperatur erhalten.

Schon nach zwei Stunden hatte sich ein grosser Theil des Albumin gelöst, der ungelöst gebliebene Theil war durchscheinend gelatinös; er veränderte während der dritten Stunde der Operation sein Aussehen nicht mehr, eben so die röthlich gefärbte Flüssigkeit.

Der gelöste Theil wurde von dem nicht gelösten Theile nach dem Erkalten durch ein Filter getrennt. Nach Entfernung der salzsauren Lösung zeigte sich der unlösliche Theil im Wasser löslich, konnte aber durch Zusatz von starker Salzsäure aus seiner wässerigen Lösung wieder gefällt werden; er scheidet sich dabei in Form von gelatinösen Flocken aus. Um ihn zu reinigen, wurde er nach der Lösung in Wasser und Ausfällung mit Salzsäure mit Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

I. 0,3601 Substanz gaben 0,6868 Kohlensäure und 0,2368 Wasser.

Der Aschengehalt betrug 0,74 p. C.

II. 0,1962 gaben 0,3725 Kohlensäure und 0,1343 Wasser.

III. 0,2603 Substanz, die unmittelbar nach dem Abfiltriren der Salzsäure haltenden Lösung mit Alkohol gewaschen und getrocknet worden war, gaben 0,4945 Kohlensäure und 0,172 Wasser.

0,5695 davon gaben 0,058 schwefelsauren Baryt.

0,3715 gaben 0,3352 Platin.

Es ist von selbst verständlich, dass die Schwefel- und Stickstoffbestimmung noch wiederholt werden muss.

Getrocknet und zerrieben stellt dieser Körper ein in's Graue ziehendes, weisses Pulver dar, das mit Wasser übergossen aufquillt und beim Erhitzen sich wieder darin löst. Im aufgequollenen Zustande erscheint die Substanz als zitternde Gallerte, vollkommen farblos in dünneren, bräunlich-grau in dicken Schichten. Alle Eigenschaften derselben kommen mit denen des Knorpelleims überein, nur ist die Klebkraft etwas geringer, wie dies auch beim Knorpelleim der Fall ist, wenn er mit Säuren behandelt worden ist.

Ebenso stimmt der Kohlen- und Wasserstoffgehalt dieser Substanz nahe mit der Zusammensetzung des Chondrin überein. Der Stickstoffgehalt ist aber niedriger. Ob ein Fehler in der Bestimmung dieses Elementes vorfiel, ist noch zu eruiren.

Was die Reactionen dieser Substanz anbelangt, so wird ihre wässerige Lösung durch schwefelsaures Eisenoxyd, Bleizucker, Bleiessig und Alaun weis gefällt. Sublimat und Zinnchlorid geben eine schleimige Fällung, ebenso Kaliumeisencyanid. Das Kaliumeisencyanür bewirkt keine Fällung. Eisenchlorid giebt beim Erwärmen, nicht bei gewöhnlicher Temperatur, einen rothbraunen Niederschlag.

Ich stelle hier die Analyse der fraglichen Substanz neben die Analysen mehrerer Chemiker, die mit Knorpelleim angestellt worden sind.

Rippenknorpel. Scherer.		Knorpelleim. Mulder.		Knorpelleim. Schröder.		Zersetzungsprodukt des Albumin nach Abzug der Asche. Mayer.			
C	50,9	C	49,9	C	49,9	C	52,02	51,77	51,81
H	6,9	H	6,6	H	6,6	H	7,31	7,60	7,34
N	14,9	N	14,5			N	12,89		
O u. S	27,3	O u. S	29,0			O	26,30		
						S	1,42		
	100,0		100,0				100,00		

In der Lösung, welche von dem eben besprochenen Körper abfiltrirt worden war, ist weder Leucin noch Tyrosin, oder sonst eine von den Substanzen enthalten, welche man darin allenfalls vermuthen könnte, dagegen ziemlich viel *Salmiak* und eine stickstoffhaltige, schwefelfreie Säure, von deren Magnesiasalz unten die Analyse mitgetheilt ist.

Die salzsaure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, so lange auf Zusatz einer neuen Menge des Salzes ein Aufbrausen eintrat, und hierauf mit reinem, frisch bereitetem Bleiweiss versetzt. Die Masse wurde auf ein Filter gebracht, um die unlöslichen Bleiverbindungen zu entfernen. Das Bleisalz der Säure bleibt im Wasser gelöst. Auf Zusatz von Alkohol fällt aus dem Filtrat das Bleisalz dieses Zersetzungsproduktes nieder.

Dieser Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei durch ein Filter entfernt, das Filtrat aber im Wasserbade verdunstet. Die durch Verdunsten stark eingeengte Flüssigkeit wurde, um Spuren von Salzsäure zu entfernen, mit etwas kohlensaurem Silberoxyd versetzt, wobei die Flüssigkeit etwas Silberoxyd löst, welches auf Zusatz von Magnesia sich zum Theil ausscheidet. Der letzte Rest von Silber wurde durch ein paar Tropfen Schwefelammonium entfernt. Die filtrirte Lösung des Magnesiasalzes wurde im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Masse wird anfangs zähe und fadenziehend, bei gänzlicher Entfernung des Wassers aber hart und spröde, lässt sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben, das in Wasser, wie auch in Alkohol löslich ist.

0,3681 bei 100° C. getrocknete Substanz liessen beim Glühen 0,0433 Magnesia.

0,2121	gaben	0,1697	Platin	oder 11,34	p. C. Stickstoff.
0,3526	„	0,5326	Kohlensäure	und 0,1952	Wasser.
0,4185	„	0,6383	„	„ 0,2259	„

Auf 100 Theile berechnet entsprechen diese Zahlen *folgender Zusammensetzung*:

C	41,19	41,22
H	6,15	6,01
N	11,34	
O	29,56	
MgO	11,76	
	100,00	

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich genau mit der folgenden Formel:

C_{52}	=	312	41,28
H_{45}	=	45	5,95
N_6	=	84	11,12
O_2	=	232	30,71
4MgO	=	82,684	10,94
		755,684	100,00

Es entsteht neben den beiden Substanzen, wovon die eine schwefelfrei, die andere schwefelhaltig ist, und neben Chlorammonium bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Albumin noch Schwefelwasserstoff und eine kleine Menge einer flüchtigen, fetten Säure, die entweder Butter- oder Valeriansäure oder ein Gemenge beider ist.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass Leucin und dergleichen Substanzen erst durch Zersetzung der ersten Spaltungsprodukte des Albumins zum Vorschein kommen.

3) Ueber Chinaroth.

Im Archiv der Pharmacie (2. Reihe, Bd. LXXXIX, Heft 2, pg. 156) kommt in einem Artikel des Herrn Reichardt „die chemischen Bestandtheile der Chinarinden" betitelt, folgende Stelle vor:

„Allein schon bei der sorgfältigen Vergleichung der Literatur über Chinaroth zeigte es sich, dass man wohl allgemein darunter ein Veränderungs-Oxydationsprodukt der Chinagerbsäure verstand, aber von so verschiedenen qualitativen Eigenthümlichkeiten, dass man verschiedene Körper annehmen musste; denn das Chinaroth nach Pelletier und Caventou war in Aether unlöslich, dasjenige nach R. Schwarz leicht löslich. Um derartige Unannehmlichkeiten zu umgehen, glaubte ich dem Entdecker das Recht vindiciren zu müssen, und nur dasjenige Chinaroth zu nennen, was genau die Eigenschaften nach Pelletier und Caventou besass. Etwas qualitativ davon Verschiedenes hat Niemand das Recht als Chinaroth zu bezeichnen."

Die Bemerkung nöthigt mich, da Hr. Dr. R. Schwarz verhindert ist, es zu thun, eine Erwiderung zu geben.

Erstens sagen Pelletier und Caventou, dass das Chinaroth in Aether sehr wenig löslich ist, nicht aber dass es unlöslich ist.

Zweitens haben Pelletier und Caventou nie reines Chinaroth in den Händen gehabt.

Zieht man Chinarinden mit Alkohol oder mit Kali, Natron oder Ammoniak haltendem Wasser aus und dampft den weingeistigen Auszug ab, oder fällt die alkalische Lösung durch eine Säure, so erhält man nicht Chinaroth, sondern ein Gemenge von Chinaroth und Chinovasäure.

Schlägt man eine Lösung eines solchen Gemenges in Essigsäure, worin die Chinovasäure sich ebenfalls löst, mit Bleiessig nieder, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und zieht das Schwefelblei mit Weingeist aus, so erhält man wieder eine Lösung beider Bestandtheile, da beide durch Bleiessig gefällt werden, beide im Schwefelblei zurückbleiben und beide im Weingeiste löslich sind.

Dr. R. Schwarz hat das Chinaroth von Chinovasäure und anderen Stoffen getrennt und die reine Substanz Chinaroth benannt. Wollte man jede Substanz, die verunreinigt erhalten wurde und in diesem unreinen Zustande einen Namen erhielt, nachdem es gelungen ist, sie reiner darzustellen, nach der Meinung des Herrn Reichardt mit einem neuen Namen belegen, so würde dadurch zwar eine grossartige Confusion in der Terminologie entstehen, aber kaum ein vernünftiger Zweck erreicht werden.

LVII.

Ueber die Chinarinden-Alkaloide.

Als weitere Proben für die Erkennung der China-Alkaloide unter einander hat W. B. Herapath (*Chem. Gaz. No. 368, pg. 70.*) die schwefelsauren Jodverbindungen der-

selben untersucht. Wenn durch die bekannten und früher ihrem Werth nach beurtheilten Reactionen (s. dies. Journ. LXXII, 104) die Abwesenheit des Chinins und Chinidins dargethan ist, so lässt sich zwischen Cinchonin und Cinchonicin das Cinchonidin sehr sicher erkennen, d. h. die von Pasteur so genannte Base, denn das Cinchonidin Wittstein's ist etwas ganz Verschiedenes.

Die chemischen Eigenschaften der sämmtlichen Jod-Schwefelsäure-Verbindungen liefern keine Unterscheidungsmerkmale zwischen den verschiedenen Basen. Der Verf. hat die optischen Eigenschaften der Chinin und Cinchoninverbindung neben einander gestellt (wir verweisen auf die Abhandlung im Original) und meint, dass die letztere noch stärker das Licht absorbire als die Chininverbindung und noch besser als künstlicher Turmalin zu brauchen sei.

Die neuen Untersuchungen des Verf. haben zu folgender Zusammensetzung des schwefelsauren Jod-Cinchonins geführt.

$$C_{57}H_{40}N_2O_{12}\ddot{S}_2J_3 = \left\{\begin{matrix}C_{57}H_{33}N_2O_5\\J_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}_2\dot{H} + 5\dot{H}.$$

					Berechnet.
C	34,936	35,73	35,792	—	35,367
H	4,321	4,301	—	—	4,147
J	39,727	39,462	39,246	38,488	39,297
$\ddot{S}$	8,390	8,673	8,882	8,593	8,294
N	—	—	—	—	2,884
O	—	—	—	—	10,052

Wenn dieses Salz jedoch lange in der Mutterlauge bleibt und diese einen kleinen Ueberschuss (etwa 1 p. C.) an Schwefelsäure enthält, so verwandeln sich die Blätter in lange, goldige, seidenglänzende Nadelbüschel, die viel von ihrer Licht absorbirenden Kraft verloren haben. Lufttrocken bleiben sie gelb, aber über Schwefelsäure oder bei 100° C. verlieren sie 5,32 p. C. Wasser, werden grünlichschwarz und bestehen dann aus $\left\{\begin{matrix}C_{57}H_{33}N_2O_5\\J_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}_2\dot{H} + 3\dot{H}$. Löst man diesen Rückstand in verdünntem Weingeist, so erhält man wieder die breiten Blätter oder wenn die Temperatur beim Trocknen anfangs nicht zu hoch war, auch

wohl die seidenglänzenden Nadeln. Diese letzteren bestehen aus

$$\left.\begin{matrix}C_{57}H_{22}N_2O_5\\J_2\end{matrix}\right\}\dddot{S}_2\dot{H}+9\dot{H}.$$

Da diese Formeln von der allgemein für das Cinchonin angenommenen so erheblich abweichen, so bereitete sich der Verf. *das schwefelsaure Jodsalz* aus völlig reinem und namentlich Cinchonidinfreien *Chinin*, um es mit dem obigen zu vergleichen. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten: Wasserverlust bei 100° 2,49 p. C. = 2 Atomen. Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_{57}H_{22}N_2O_5\\J_2\end{matrix}\right\}\dddot{S}_2\dot{H}+5\dot{H}$$

getrocknet über Schwefelsäure bei 15,5° C.

	Berechn.	Bei 100° getrockn.				
C	41,606	41,554	41,34	41,456	41,048	—
H	4,623	4,766	—	4,54	4,737	4,762
N	3,409	3,711	—	3,380	—	—
O	9,730	—	—	—	—	—
J	30,900	30,195	30,50	31,729	31,69	30,033
$\dddot{S}$	9,732	10,246	—	9,631	9,854	9,352

Darnach unterscheidet sich die organische Base in der schwefelsauren Chinin-Jodverbindung von der des Cinchonidins gar nicht und es ist nur ein Unterschied im Jodgehalt. Wie aber überhaupt die Formeln des Chinins und Cinchonidins gleich sein und sich von dem bisher festgestellten so weit entfernen können, darüber kann man nach dem Bisherigen auch nicht einmal eine Vermuthung aussprechen.

Man hätte nun, vorausgesetzt die Richtigkeit der obigen Zusammensetzungen, annehmen sollen, dass durch Behandlung mit Jodtinktur das Chininsalz in das Cinchonidinsalz zu verwandeln sei. Dies glückte aber dem Verf. nicht; eben so wenig durch Behandlung des Cinchonidinsalzes mit schwefliger Säurelösung eine Ueberführung ins Chininsalz. Vielmehr krystallisirt jedes mit seiner eigenthümlichen Form wieder und dabei ist es sehr charakteristisch, dass durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure das

Cinchonidinsalz stets wieder die langen seidenglänzenden Büschel bildet.

Das *schwefelsaure Jod-Chinidin* krystallisirt in langen vierseitigen granatrothen Prismen von blauviolettem oder purpurfarbigem Ansehen im reflectirten Licht, bisweilen bildet es dünne lange Platten, die mit gelber Farbe oder dicker mit röthlichbrauner Farbe durchsichtig sind und kaum Licht absorbiren. Es löst sich dieses Salz in 31 Th. kochenden und 121 Th. kalten Weingeists und wird durch Wasser als zimmtbraunes Pulver gefällt. Die Krystalle, bei 100° getrocknet, decrepitiren an der Luft und bestehen nach dem Verf. und Muspratt aus

$$\left.\begin{matrix} C_{35}H_{19}N_2O_4 \\ J_2 \end{matrix}\right\} \ddot{S}\dot{H} + 5\dot{H}$$

	Berechn.	Herapath.	Muspratt.
C	32,967	32,764	32,154
H	3,924	3,984	3,969
N	4,395	4,44	—
O	12,559	—	—
J	39,874	39,73	39,78
$\ddot{S}$	6,274	6,339	6,263

Die entsprechende *Cinchoninverbindung* scheidet sich in langen vierseitigen purpurschwarzen Nadeln aus, welche äusserst dünn mit gelber, weniger dünn mit brauner und blutrother Farbe durchsichtig sind und durch einen Niccol besehen, blaues Licht reflectiren. Sie besteht aus

$$\left.\begin{matrix} C_{35}H_{19}N_2O_2 \\ J_3 \end{matrix}\right\} \ddot{S}\dot{H} + 6\dot{H}.$$

	Berechnet.	Mittel aus drei Versuchen.
C	27,741	27,698
H	3,435	3,487
N	3,700	3,306
J	50,330	50,409
$\ddot{S}$	5,284	5,232

Wenn die sauren Sulphate des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins zusammen in verdünntem Weingeist gelöst sind und bis 27° oder 49° C. erwärmt werden,

so scheidet sich bei allmählichem Zusatz von Jodtinktur zuerst das Chininsalz, dann das Cinchonidinsalz mit noch etwas Chininsalz, hernach das Chinidinsalz und zuletzt erst das Chinchoninsalz aus. Die optischen Verschiedenheiten des Chinin- und Chinidinsalzes lassen beide wohl von einander unterscheiden, aber schwierig ist es, das Chinin- vom Cinchonidinsalz zu trennen, namentlich wenn letzteres in überwiegender Menge vorhanden ist.

Mittelst dieser Proben hat der Verf. gefunden, dass Rosengarten's Chinidin das Cinchonidin Pasteur's ist, und dass Wittstein's Cinchonidin mit keiner der bisher bekannten Chinabasen übereinstimmt, aber auch eine schwefelsaure Jodverbindung mit starkem Absorptionsvermögen und Dichroismus giebt.

Das Jod-Sulphat des Chinicins ist ein dunkel blutrother harzähnlicher Körper, der sich während der Bereitung der Chinidin-Verbindung bildet. Ebenfalls harzig ist die Cinchonicin-Verbindung, welche in fein vertheiltem Zustand prächtig purpurblau, dichter purpurschwarz aussieht. Sie entsteht gleichfalls bei der Darstellung der Cinchonidin-, aber noch reichlicher bei der Cinchonin-Verbindung.

Der Verf. zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das Cinchonindin Pasteur's mehr Aehnlichkeit mit dem Chinin als mit Cinchonin habe, und ebenso das Cinchonin mit dem Chinidin; dass ferner im Chinin und Chinidin mehr Sauerstoff enthalten sei als im Chinchonin und Cinchonidin. Auch vermuthet er, dass Chinicin und Cinchonicin mehr Kohlenstoff als die ursprünglichen Alkaloide enthalten, indem bei ihrer Bildung wahrscheinlich die Elemente des Wassers ausgeschieden seien.

LVIII.

Die Reactionen der Chinarinden-Alkaloide

hat W. P. Herapath (*Chem. Gaz. No.* 367, *pg.* 56.) auf's Neue rücksichtlich ihrer Empfindlichkeit geprüft und theilt darüber Folgendes mit:

1) Chinin und Chinidin (Pasteur's) zeigen in ihrem 35000fachen Gewicht Wasser gelöst Epipolismus und Fluorescenz, in 140,000 Th. noch Fluorescenz und schwache innere Dispersion; in 3 — 10 Gallonen nur innere Dispersion.

Chinicinlösungen besitzen nur schwache Epipolismus und kaum Fluorescenz, absorbiren aber dennoch die Strahlen von hoher Brechbarkeit sehr stark.

Cinchonidin zeigt kaum $\frac{1}{100}$ der Stärke dieser optischen Eigenschaften von denen des Chinins oder Chinidins; Cinchonicin nur ungefähr $\frac{1}{120}$ davon. (Wie dies abzuschätzen, giebt der Verf. nicht an.)

Unter Epipolismus versteht der Verfasser die höchste, unter Fluorescenz die nächst niedrigere, unter innerer Dispersion die schwächste Stufe der bekannten optischen Erscheinung.

Wenn fluorescirende Lösungen mit löslichen Chloriden gemischt werden, so verschwinden zwar die Erscheinungen für das Auge, nichts desto weniger absorbiren die Flüssigkeiten noch die stark brechbaren Strahlen sehr bedeutend und verhindern auch deren chemische Wirkung. Denn wenn das Licht durch eine mit Salmiak vermischte Chininlösung von hinlänglicher Concentration geht, ehe es auf das Objectiv eines photographischen Apparats fällt, so empfängt die empfindliche Collodiumschicht keinen Eindruck, obwohl das Bild des Objects auf der matten Glasplatte völlig deutlich erscheint.

Da alle Cinchona-Alkaloide mehr oder weniger fluoresciren, so ist diese Eigenschaft natürlich kein specifisches Reagens mehr für Chinin.

2) Die Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak weist 1 Gran Chinin oder Chinidin in einer Gallone Wasser nach, aber ohne Unterscheidungsmerkmal; nur entsteht in concentrirten Chinidinlösungen Fällung, in Chininlösungen nicht. Uebrigens wird auch Chinicin durch dieses Reagens angezeigt, wiewohl schwächer.

Ist Chinin oder Chinidin in 2000 Th. Wasser ohne freie Säure gelöst, so erhält man noch die Reaction bei Ueber-

schuss von Chlorwasser und sehr wenig Ammoniak. Chinicin wird unter diesen Umständen kaum angezeigt.

3) Pelletier's Chlorgas-Probe gelingt gut mit freiem Chinin und Chinidin, aber nicht mit deren Salzen.

Alle genannten Reactionen sprechen nicht an auf Cinchonin, Cinchonidin und Cinchonicin, sie sind aber auch nicht charakteristisch blos für Chinin.

4) Für Lösungen von 1 Th. Chinin in 800 — 350 Th. Wasser ist Heyningen's Probe mit oxalsaurem Ammoniak charakteristisch, aber concentrirte Cinchoninlösungen werden dadurch auch gefällt.

5) de Vry's Probe mit Jodwasserstoff oder Jodkalium spricht noch an bei 1 Th. Alkaloid in 1000 Th. Wasser, das neutrale jodwasserstoffsaure Chinin bildet citronengelbe, das gleiche Cinchoninsalz lange dicke farblose Prismen, die sehr leicht löslich sind.

6) Liebig's Aetherprobe löst Chinin, Chinicin und Cinchonicin, auch einen Antheil Chinidin und Cinchonidin. Tritt Krystallisation ein, so scheidet sich Chinin in langen dünnen Nadeln, Cinchonidin in rhombischen Prismen, Cinchonin als amorphes Pulver aus. Aether zieht auch Cinchonidin von Cinchonin aus, aber man muss viel Aether und Wärme anwenden.

7) Leer's Aether-Probe, mit Brande's Chlorprobe vereinigt, kann zur Nachweisung kleiner Mengen Chinins, Chinidins oder Chinicins in Cinchonin und Cinchonidin dienen.

LIX.
Ueber die Anissäure.

Von

A. Engelhardt.

(Bullet. de St. Pétersbourg. No. 379.)

Die empirische Formel der Anissäure $C_{16}H_8O_6$ unterscheidet sich von der Formel der Salicylsäure durch C_2H_2;

jedoch die chemischen Eigenschaften der Anissäure gestatten es nicht, sie als homolog der Salicylsäure anzunehmen. Obwohl der allgemeine Charakter der Anisverbindungen, insbesondere des Anisaldehyds, einige Analogie mit dem der Salicylverbindungen hat; obwohl ferner die Anissäure, unter dem Einflusse einiger Reagentien solche Produkte giebt, die den Produkten, welche aus der Salicylsäure erhalten werden, homolog sind — die Anissäure giebt nämlich bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure Chrysanissäure (isomer dem Trinitro-Anisol), welche man als homolog der Trinitrophensäure betrachten kann — so kann man dennoch die Anissäure nicht als homolog der Salicylsäure annehmen, weil erstere bei anderweitigen Reactionen Produkte erzeugt, welche mit den aus Salicylsäure erzeugten Produkten nicht homolog sind. So wird bei der Destillation der Anissäure mit Aetzbaryt Anisol erhalten, welches nicht homolog mit dem Phenol ist, das unter denselben Umständen aus der Salicylsäure entsteht; diess wird dadurch bewiesen, dass das Anisol einen niedrigeren Kochpunkt hat als das Phenol, und dass es neutrale Nitroverbindungen giebt, während die Nitroverbindungen des Phenols Säuren sind.

Zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften der Anissäure ist es unerlässlich, sowohl die Anissäure selbst, als auch die aus ihr erhaltenen Produkte, in verschiedener Beziehung zu untersuchen; besonders gilt dieses von der Chrysanissäure. Dann wird man einen vollen Vergleich der Anisverbindungen mit den Salicylverbindungen machen können, deren Basis, die Salicylsäure, besonderes Interesse durch die neuesten Arbeiten der Herren Gerhardt, Piria und Limpricht erregt hat, welche ganz ganz neue Reactionen dieser Säure hervorriefen

Indem ich die Anissäure in denselben Beziehungen zu untersuchen beabsichtige, in welchen die Salicylsäure von den Herren Gerhardt, Piria und Limpricht untersucht worden ist, begann ich mit der Untersuchung der Salze der Anis- und Nitranissäure und untersuchte ferner die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf diese Säuren.

Die anissauren und nitranissauren Salze sind beinahe gar nicht untersucht, und bis jetzt sind nur das anissaure Ammoniak, das anissaure und das nitranissaure Silber analysirt; ferner ist in neuester Zeit das anissaure Blei von Erdmann (dies. Journ. LXXI, 207) untersucht worden.

1. Anissaure Salze.

Anissaures Kali, $C_{16}H_7KO_6$. Die Säure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, das erhaltene Salz getrocknet und aus 70 p. C. Weingeist umkrystallisirt. Es bildet feine Blättchen mit Perlmutterglanz. Es enthält kein Krystallisationswasser. 0,7128 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,3262 Grm. schwefelsaures Kali, welches 20,63 p. C. Kalium entspricht. Die Formel $C_{16}H_7KO_6$ verlangt 20,60 p. C. Kalium.

Anissaures Natron. Reine Anissäure wurde in kohlensaurem Natron gelöst; das erhaltene Salz wurde getrocknet und in kochendem Weingeist gelöst. Die weingeistige Lösung giebt beim Erkalten glänzende Blättchen des Salzes *a*; wenn jedoch diese Lösung, zugleich mit den darin abgeschiedenen Blättchen, einige Zeit hindurch in einer Schale der Luft ausgesetzt wird, so verschwinden die Blättchen und an deren Stelle erscheinen prächtige, ziemlich grosse Krystalle des Salzes *b*.

a) $C_{16}H_7NaO_6 + HO$. Durchsichtige, glänzende, rhombische Blättchen. 1,094 Grm. lufttrockenen Salzes, verloren beim Trocknen bis 130° C. 0,056 Grm. Wasser oder 5,11 p. C. Die Formel $C_{16}H_7NaO_6 + HO$ verlangt 4,92 p. C. Wasser. 1,038 Grm., bei 130° getrockneten Salzes, gaben 0,436 Grm. schwefelsaures Natron. Dieses entspricht 13,6 p. C. Natrium. Die Formel $C_{16}H_7NaO_6$ verlangt 13,22 p. C. Natrium.

b) $C_{16}H_7NaO_6 + 10HO$. Durchsichtige Krystalle, welche an der Luft sehr schnell verwittern, was für die Bestimmung ihrer Krystallform hinderlich ist, welche jedoch dem Anscheine nach, zum monoklinoëdrischen Systeme gehören [$\pm P$; $\pm Pm$; ∞P; ∞Pm; (∞Pn); $(\infty P\infty)$].

0,241 Grm. des Salzes, zwischen Fliesspapier gepresst und schon im Beginne zu verwittern, verloren beim Trocknen bis auf 120° —0,081 Grm. Wasser oder 33,61 p. C.

Die Formel $C_{16}H_7NaO_6 + 10HO$ verlangt **34,25** p. C. Wasser. **0,16** Grm. des Salzes, getrocknet bei **120°**, gaben **0,066** Grm. schwefelsaures Natron, was **13,36** p. C. Natrium entspricht. Die Formel $C_{16}H_7NaO_6$ verlangt **13,22** p. C. Natrium. Bei einer zweiten Bestimmung wurden in demselben Salze, das bei **120°** getrocknet war, **13,10** p. C. Natrium gefunden.

Anissaurer Baryt, $C_{16}H_7BaO_6$. Er wird beim Verdampfen der wässrigen Lösung in Form farbloser, glänzender, ziemlich dicker, rhombischer Tafeln erhalten. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser; es ist in Wasser wenig löslich, und kann daher auch erhalten werden, wenn annissaures Ammoniak durch Chlorbaryum zersetzt wird.

0,574 Grm. des bei **160°** getrockneten Salzes gaben **0,303** Grm. schwefelsauren Baryt, was **31,09** p. C. Baryum entspricht. Die Formel $C_{16}H_7NaO_6$ verlangt **31,20** p. C. Baryum.

Anissaurer Strontian, $C_{16}H_7SrO_6 + HO$. Er wird durch Präcipitation einer starken und heissen Lösung von anissaurem Ammoniak, mittelst salpetersauren Strontians erhalten. Das Salz bildet glänzende Blättchen. **0,2918** Grm. des Salzes, verloren beim Trocknen bis **140°**, **0,0128** Grm. Wasser oder **4,38** p. C. Die Formel $C_{16}H_7SrO_6 + HO$ verlangt **4,41** p. C. Wasser. **0,279** Grm. des bei **140°** getrockneten Salzes, gaben **0,13** Grm. schwefelsauren Strontian, was **22,22** p. C. Strontium entspricht. Die Formel $C_{16}H_7SrO_6$ verlangt **22,48** p. C. Strontium.

Anissaurer Kalk, $C_{16}H_7CaO_6 + HO$, wurde durch Sättigung der Anissäure mit kohlensaurem Kalke erhalten. Das Salz setzt sich beim Erkalten der kochenden Lösung, in Form durchsichtiger, verlängerter Blättchen ab; bei langsamer Verdampfung der wässrigen Lösung bilden sich aber flache, prismatische, durchsichtige, kleine Krystalle. **0,8662** Grm. des lufttrockenen Salzes, welches durch Abkühlen einer kochenden Lösung erhalten wurde, verloren beim Trocknen bei **170°** **0,0462** Grm. Wasser oder **5,33** p. C. Die Formel $C_{16}H_7CaO_6 + HO$ verlangt **5** p. C. Wasser. **0,82** Grm. des Salzes, bei **170°** getrocknet, gaben **0,3215** Grm. schwefelsauren Kalk, was **11,53** p. C. Calcium entspricht. Die Formel $C_{16}H_7CaO_6$ verlangt **11,69** p. C. Calcium.

Bei der Behandlung des anissauren Baryts und des anissauren Kalks, nach der Methode, welche Piria bei der Darstellung der basischen salicylsauren Salze befolgte, erhielt ich keine entsprechenden basischen anissauren Salze.

Anissaure Magnesia, $C_{16}H_7MgO_6 + 4HO$, wurde durch Sättigung der Anissäure mit kohlensaurer Magnesia (*Magnesia alba*) erhalten. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in biegsamen, sternförmig gruppirten Nadeln. 0,2185 Grm. des Salzes, aus Weingeist umkrystallisirt, verloren beim Trocknen bis 110°, 0,037 Grm. Wasser oder 16,93 p. C. Die Formel $C_{16}H_7MgO_6 + 4HO$ verlangt 16,41 p. C. Wasser. 0,1815 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0665 Grm. schwefelsaure Magnesia, was 7,22 p. C. Magnesium entspricht. Die Formel $C_{16}H_7MgO_6$ verlangt 7,36 p. C. Magnesium.

Anissaures Blei, $C_{16}H_7PbO_6 + HO$, wurde durch Präcipitation des anissauren Ammoniaks mit essigsaurem Blei erhalten, es ist ein weisses, schweres Pulver, das sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten der Lösung in schönen, dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen absetzt. Beim Erwärmen bis auf 70° verändert es sich nicht, bei stärkerem Erhitzen bis 80 und 90° verliert es sein Krystallwasser, backt zusammen und schmilzt zuletzt zu einer durchsichtigen, glasartigen, gelben Masse. 0,5603 Grm. des krystallisirten Salzes verloren beim Erhitzen bis auf 103° 0,0191 Grm. Wasser oder 3,40 p. C.; 0,6 Grm. des Salzes, welches beim Vermischen von essigsaurem Blei mit anissaurem Ammoniak als Niederschlag erhalten wurde, verloren beim Trocknen bis auf 128° 0,021 Grm. Wasser oder 3,5 p. C. Die Formel $C_{16}H_7PbO_6 + HO$ verlangt 3,41 p. C. Wasser — 0,5476 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,314 Grm. schwefelsaures Blei, was 39,19 p. C. Blei entspricht. 0,5603 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,32 Grm. schwefelsaures Blei, was 39,21 p. C. Blei entspricht. 0,6 Grm. des niedergeschlagenen Salzes gaben 0,344 Grm. schwefelsaures Blei, was 39,19 p. C. Blei entspricht. Die Formel $C_{16}H_7PbO_6 + HO$ verlangt 39,32 p. C. Blei.

Basisches anissaures Blei, $C_{16}H_6Pb_2O_6 + HO$. Eine kochende Lösung von anissaurem Blei gab mit einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei einen weissen, schweren Niederschlag, welcher durch Abgiessen der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und unter einer Glocke über Aetzkali getrocknet wurde. Dieser Niederschlag, unter dem Mikroskop betrachtet, besteht aus kleinen Täfelchen. 0,4025 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bis 140° 0,01 Grm. Wasser oder 2,48 p. C. Die Formel $C_{16}H_6Pb_2O_6 + HO$ verlangt 2,4 p. C. Wasser. 0,3925 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,246 Grm. Bleioxyd, was 58,16 p. C. Blei entspricht. Die Formel $C_{16}H_6Pb_2O_6$ verlangt 58,03 p. C. Blei.

Anissaures Kupfer. Eine Auflösung von anissaurem Ammoniak oder Natron erzeugt mit einer Auflösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfer einen grünlichblauen Niederschlag. Dieser Niederschlag ist nicht gleichartig: er besteht aus einem Gemisch von Anissäure mit einem basischen Salz, so dass unter dem Mikroskope die Nadeln der Anissäure von dem amorphen basischen Salze leicht unterschieden werden können. Beim Auswaschen mit Aether löst sich die Anissäure und das basische Salz bleibt zurück. Bei Bestimmung des Kupfers in diesem basischen, mit Aether gewaschenen Salz, erhielt ich keine übereinstimmenden Resultate (23,41 und 26,82 p. C. Kupfer in dem bei 120° getrockneten Salz).

Der Niederschlag, welcher durch Vermischen von anissaurem Natron mit essigsaurem Kupfer erhalten wird, löst sich in kochender Essigsäure; nach dem Erkalten der Lösung setzt sich jedoch die Anissäure in Form von Nadeln ab, während das Kupfer in Lösung bleibt.

2. Nitro-anissaure Salze.

Nitro-anissaures Kali, $C_{16}H_6(NO_4)KO_6 + 2HO$. Es wird durch Sättigen von Nitro-Anissäure mit kohlensaurem Kali erhalten. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Salz in Form glänzender, verlängerter Tafeln abgeschieden wird.

0,407 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bis 130° 0,027 Grm. über 6,63 p. C. Wasser. 0,664 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen bis 140° 0,045 Grm. oder 6,77 p. C. Wasser. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)KO_6 + 2HO$ verlangt 7,1 p. C. Wasser. 0,38 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,137 Grm. schwefelsaures Kali, was 16,18 p. C. Kalium entspricht. 0,619 des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,229 Grm. schwefelsaures Kali, was 16,62 p. C. Kalium entspricht. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)KO_6$ verlangt 16,62 p. C. Kalium.

Nitro-anissaures Natron, $C_{16}H_6(NO_4)NaO_6 + 2HO$. Dieses Salz wurde durch Sättigen der Nitro-Anissäure mit kohlensaurem Natron erhalten. Es krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung, in Form gelber, platter Nadeln; aus der heissen weingeistigen Lösung krystallisirt es in Form feiner gelber Nadeln.

0,818 Grm. des aus Wasser umkrystallisirten und lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bis 130° 0,0595 Grm. oder 7,27 p. C. Wasser. 0,5797 Grm. des aus Weingeist krystallisirten lufttrockenen Salzes verloren beim Erwärmen bis 160° 0,043 Grm. oder 7,42 p. C. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)NaO_6 + 2HO$ verlangt 7,59 p. C. Wasser. 0,7585 Grm. des aus Wasser krystallisirten und bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,2353 Grm. schwefelsaures Natron, was 10,04 p. C. Natrium ausmacht. 0,5367 Grm. des aus Weingeist krystallisirten und bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,1727 Grm. schwefelsaures Natron, was 10,42 p. C. Natrium entspricht. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)NaO_6$ verlangt 10,5 p. C. Natrium.

Nitro-anissaurer Baryt, $C_{16}H_6(NO_4)BaO_6 + 4HO$, wird durch Vermischen von nitro-anissaurem Ammoniak mit salpetersaurem Baryt, in Form eines weissen, flockigen Niederschlags erhalten. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich, jedoch bedeutend löslicher in kochendem. Aus der kochenden Lösung setzen sich Flocken ab, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. 0,4401 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis 150° 0,0518 Grm. oder 11,77 p. C. Wasser. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)BaO_6 + 4HO$ verlangt 11,9 p. C. Wasser. 0,3883 Grm. des bei 150° ge-

trockneten Salzes gaben 0,1697 Grm. schwefelsauren Baryt, was 25,74 p. C. Baryum entspricht. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)BaO_6$ verlangt 25,89 p. C. Baryum.

Nitro-anissaurer Strontian, $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6 + 4HO$, ist ein dem vorigen ähnliches Salz. 0,5841 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen bis 142° 0,073 Grm. oder 12,5 p. C. Wasser. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6 + 4HO$ verlangt 13,05 p. C. Wasser. 0,5111 Grm. des bei 142° getrockneten Salzes gaben 0,1944 Grm. schwefelsauren Strontian, was 17,89 p. C. Strontium entspricht. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6$ verlangt 18,22 p. C. Strontium.

Nitro-anissaurer Kalk, $C_{16}H_6(NO_4)CaO_6 + 4HO$. Beim Vermischen von nitro-anissaurem Natron mit Chlorcalcium erhält man dieses Salz in Form eines krystallinischen Niederschlages; aus Wasser umkrystallisirt als mikroskopische biegsame Nadeln. 0,3063 Grm. des Salzes, an der Luft getrocknet, verloren beim Erhitzen bis auf 150° 0,0288 Grm. oder 9,4 p. C. Wasser. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)CaO_6 + 4HO$ verlangt 10,3 p. C. Wasser. 0,2775 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,0867 Grm. schwefelsauren Kalk. Dieses entspricht 9,19 p. C. Calcium. Die Formel $C_{16}H_6(NO_4)CaO_6$ verlangt 9,25 p. C. Calcium.

Nitro-anissaures Blei, krystallisirt aus Wasser in Form von Nadeln, welche kein Krystallisationswasser enthalten und beim Glühen heftig explodiren, wesshalb bei Bestimmung des Bleis wahrscheinlich ein Verlust stattfand, weil ich nur 33 p. C. Blei erhielt, während die Formel $C_{16}H_6(NO_4)PbO_6$ 34,63 p. C. Blei verlangt.

3. Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die Anis- und Nitro-Anissäure.

Anissäure wurde in einen Kolben geschüttet, dieser mit einer Retorte verbunden, worin nordhäuser Schwefelsäure befindlich war, und aus letzterer nun wasserfreie Schwefelsäure abdestillirt. Das im Kolben befindliche Produkt wurde einige Zeit hindurch schwach erwärmt, um die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure vollständig zu machen; darauf wurde die erhaltene zähe, braune Masse in Wasser gelöst und filtrirt, um die unzerlegte Anissäure

abzuscheiden, die Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt und eingedampft. Dabei nahm sie eine saure Reaction an und setzte eine geringe Menge eines unlöslichen braunen Stoffes ab, der abfiltrirt, und die Lösung dem freiwilligen Verdampfen an der Luft überlassen wurde. Nach einiger Zeit setzte sich aus der Lösung eine in Wasser unlösliche, gelatinöse Masse ab, welche abgeschieden wurde; die Lösung aber wurde mit kohlensaurem Baryt gekocht und filtrirt. Ein Theil dieser Lösung wurde mit einer geringen Menge Weingeist vermischt, die dabei abgeschiedene braune, zähe Masse entfernt und die Mutterlauge mit einem Ueberschusse von Weingeist behandelt, wodurch ein flockiger, weisser Niederschlag erhalten wurde. Diesen wusch ich mit Weingeist, presste ihn zwischen Fliesspapier und brachte ihn sofort unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, weil er an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und zu einer braunen Flüssigkeit zerfliesst, die beim Trocknen über Schwefelsäure eine durchsichtige, braune, amorphe Masse giebt.

0,3605 Grm. des durch Weingeist abgeschiedenen Salzes, bei **180°** getrocknet, gaben **0,2275** Grm. schwefelsauren Baryt, welche Menge **37,08** p. C. Baryum entspricht. Die Formel $C_{16}H_6Ba_2O_6, S_2O_6$ verlangt **37,32** p. C. Baryum.

Da dieses Salz, seiner Eigenschaften wegen, zur Untersuchung nicht geeignet ist, so versuchte ich, mit dem anderen Theile der Lösung des Barytsalzes neutrale Natron- und Bleisalze zu bereiten, erhielt jedoch keine *krystallisirbaren Salze* von bestimmter Zusammensetzung. Zur Darstellung des sauren Barytsalzes wurde ein Theil des neutralen Barytsalzes vollständig mit Schwefelsäure präcipitirt, alsdann mit dem anderen Theile des neutralen Salzes vermischt und abgedampft, wobei sich das Barytsalz in Form einer weissen, körnigen Masse absetzte. Bei Bestimmung des Baryts in diesem Salze von verschiedenen Bereitungsarten (von denen das eine aus einer Lösung erhalten wurde, die einen grossen Ueberschuss von Säure enthielt), fand ich in dem bei **170°** getrockneten Salze **30,34 — 30,72 — 30,07** p. C. Baryum. Die Formel $C_{16}H_7BaO_6, S_2O_6$ verlangt **22,87** p. C. Baryum.

Nach der Menge des Baryums zu urtheilen, liesse sich die Formel des analysirten Salzes viel eher betrachten als: $(C_{16}H_6Ba_2O_6, S_2O_6 + C_{16}H_7BaO_6, S_2O_6)$; diese Formel verlangt 30,8 p. C. Baryum.

Herr Mendius*) hat unlängst ein ähnliches Kalisalz der Sulpho-Salicylsäure erhalten

$$(C_{14}H_4K_2O_6, S_2O_6 + C_{14}H_5KO_6, S_2O_6 + 2aq.)$$

Die Nitro-Anissäure wird beim Behandeln mit wasserfreier Schwefelsäure vollständig zersetzt.

LX.

Ueber die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf schwefelsaures Argent-Diammonium.

Von

A. Engelhardt.

(Bullet. de St. Pétersbourg. No. 379.)

Chlorbenzoyl wirkt sehr energisch auf schwefelsaures Argent-Diammonium $[S_2O_8(N_2H_6Ag)_2]$**) wenn man das trockene gepulverte Salz mit Chlorbenzoyl vermischt, so erfolgt nach einiger Zeit die Reaction unter Erhitzung und gleichzeitiger Entwickelung weisser Dämpfe.

Zur Untersuchung dieser Reaction wurde ein Gemisch des trockenen Salzes $S_2O_8(N_2H_6Ag)_2$ mit Chlorbenzoyl einige Zeit sich selbst überlassen, und als die Reaction begann, wurde das Kölbchen, in welchem sich das Gemisch befand, mit Wasser abgekühlt, damit die Temperatur des Gemisches nicht zu hoch gesteigert werde. Das dabei erhaltene Produkt wurde zuerst mit Aether und dann mit Wasser behandelt. Die ätherische Lösung gab, nach dem

---

*) Dies. Journ. LXXII, 223.

**) Schwefelsaures und Silberoxyd-Ammoniak, $NH_3, AgO + NH_3SO_3$ *nach* Gmelin's Handbuch, 5. Aufl. III. Bd. S. 627.

Verdampfen, einen krystallinischen Körper, welcher aus sehr schwacher Ammoniakflüssigkeit umkrystallisirt wurde. Der hierbei sich absetzende krystallinische Körper ist *Benzamid*.

Die wässrige Lösung enthält kein Silber, sofern Chlorbenzoyl im Ueberschuss angewandt wurde, enthält jedoch *schwefelsaures Ammonium*.

Der nach dem Behandeln mit Aether und Wasser zurückbleibende Körper ist reines *Chlorsilber*.

4,77 Grm. schwefelsaures Argent-Diammonium gaben, beim Behandeln mit einem Ueberschuss von Chlorbenzoyl, 3,586 Grm. geschmolzenes Chlorsilber; der Berechnung zufolge musste 3,60 Grm. erhalten werden.

4,427 Grm. schwefelsaures Argent-Diammonium wurden mit Chlorbenzoyl behandelt und das erhaltene Produkt zuerst mit Aether und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung, mit salpetersaurem Baryt präcipitirt, gab 2,563 Grm. schwefelsauren Baryt; der Berechnung zufolge musste 2,71 Grm. erhalten werden.

Die Reaction, welche bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf schwefelsaures Argent-Diammonium vorgeht, kann folgendermaassen ausgedrückt werden:

$$\underbrace{S_2O_8(N_2H_6Ag)_2}_{\text{Schwefels. Argent-Diammonium.}} + \underbrace{2C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Chlorbenzoyl.}} = \underbrace{S_2O_8(NH_4)_2}_{\text{Schwefelsaures Ammoniak.}} + \underbrace{2NH_2(C_{14}H_5O_2)}_{\text{Benzamid.}} + 2AgCl.$$

Wenn man ein Gemisch von Chlorbenzoyl mit schwefelsaurem Argent-Diammonium erwärmt, so erfolgt die Reaction äusserst stürmisch und man erhält dabei sehr wenig Benzamid; es bildet sich jedoch dabei *Benzonitril*, welches in diesem Falle wahrscheinlich in Folge der Einwirkung eines Ueberschusses von Chlorbenzoyl auf das sich bildende Benzamid entsteht, wobei, wie bekannt, Benzonitril und Benzoësäure erhalten wird.

Diese Einwirkung der Chlorverbindungen auf die Argent-Ammoniumsalze kann möglicherweise für den Fall nützlich sein, wenn man Amidverbindungen darzustellen wünscht, welche denjenigen Chlorverbindungen entsprechen die auf Ammoniak nicht einwirken, jedoch auf Silbersalze ihre Wirkung äussern.

LXI.

Ueber das ätherische Oel der Samen des Wasserschierlings *(Cicuta virosa)*.

Von

Julius Trapp.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg. No. 379.*)

Die Samen der *Cicuta virosa*, im Herbst gesammelt und getrocknet, gaben bei der Destillation mit Wasser ein fast farbloses ätherisches Oel, welches dünnflüssig, leichter als Wasser, den Geruch und Geschmack des römischen Kümmelöls (*Oleum Cumini Cymini*) hatte. Aus 10 Pfd. Samen wurden gegen 2 Unzen ätherisches Oel erhalten.

Die grosse Aehnlichkeit dieses Oels mit dem römischen Kümmelöl veranlasste mich, eine kleine Quantität des ersteren mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, nach der Bertagnini'schen Methode *), zu behandeln. Schon nach wenigen Stunden begann das Gemisch milchig zu werden und nach etwa 12 Stunden gestand die ganze Mischung zu einer weissen krystallinischen Masse: es hatte sich die *Natronverbindung des Aldehyds des Cicuta-Oels gebildet.*

Die krystallinische Masse wurde von dem Ueberschuss des sauren schwefligsauren Natrons abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier gepresst und getrocknet. Das getrocknete Salz war schneeweiss, perlmutterglänzend, verwitterte an der Luft, bestand aus sehr voluminösen Schüppchen, roch nach Römischkümmelöl, löste sich nicht in kaltem Wasser, zersetzte sich aber beim Kochen mit Wasser, indem sich ein weisses Pulver absetzte und die Flüssigkeit milchig-trübe blieb. In verdünntem Weingeist von 60 p. C. löste es sich beim Erwärmen vollständig und die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer Masse schuppiger Krystallblättchen. In absolutem Weingeist und in Aether ist die Verbindung wenig löslich.

---

*) Dies. Journ. LVIII, 222.

Um die Natronverbindung des *Cicuta*-Oels in grösserer enge darzustellen, wurde die ganze Quantität des äthe-ıchen Oels auf obige Weise mit frischbereiteter, sehr ncentrirter Lösung von saurem schwefligsauren Natron :handelt, das Gemisch 2 Tage hindurch stehen gelassen, e gebildeten Krystalle vom Ueberschuss der schweflig-ıuren Natronlösung durch Filtration getrennt, gewaschen ıd zwischen Löschpapier scharf ausgepresst. Die Lösch-ıpierstücke wurden alle sogleich in eine Retorte gelegt, ıit Wasser übergossen und destillirt, um den Kohlen-ıasserstoff auf diese Weise zu erhalten, denn es gelang ıicht, aus so geringer Menge des *Cicuta*-Oels, wie ich sie ıatte, den Kohlenwasserstoff auf andere Art abzupressen. Uebrigens ist jene Art, d. h. die mit Oel getränkten Lösch-ıpierstücke mit Wasser zu destilliren, eine sehr gute, da ıan den Kohlenwasserstoff bis auf den letzten Tropfen in er Vorlage erhält und nachher vom Wasser trennt.

Die ausgepresste krystallinische Masse der Natron-erbindung wurde mehrere Male aus verdünntem Weingeist ıkrystallisirt, um sie rein zu erhalten.

0,5872 Grm. der lufttrockenen Substanz wurden ge-lüht, der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und ıchher wiederholt mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, s das Gewicht constant blieb. Es wurden **0,1571** Grm. hwefelsaures Natron erhalten, was in **100** Theilen **8,67** C. *Natrium* ausmacht.

Der gefundene Procentgehalt an Natrium deutet darauf hin, ss der analysirte Körper eine Verbindung des Cumin-Aldehyds t saurem schwefligsauren Natron ist, denn die Formel $_0H_{15}NaS_2O_{10}$ verlangt **8,52** Natrium.

Um die Cuminsäure aus dieser Verbindung zu er-ılten, fehlte es an Material; jedenfalls bleibt diese Arbeit wié eine specielle Beschreibung derselben, bis auf eiteres vorbehalten.

Das auf obige Weise abgepresste und aus dem Lösch-pier abdestillirte Oel, von welchem etwa ½ Unze erhalten ırde, hat den Geruch des Cymens aus dem Römisch-

kümmelöl. Es destillirt bei 176° C. über
Oel kleine Stückchen von Platin gelegt
der Retorte verblieb nur eine sehr gerin
braunen Rückstandes.

Das überdestillirte, ganz farblose
Oel wurde mit nordhäuser Schwefelsä
erhaltene braune Flüssigkeit mit Wasse
kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt. D
schwefelsaurem Bleioxyd wurde abfilt
gelbe Filtrat bis beinahe zur Troc
Rückstand wurde in einer geringe
Wassers gelöst und die Lösung
krystallisirte das *Bleisalz* in Form
etwas gelblich gefärbt waren und
terial nicht gereinigt werden konn

0,3579 Grm. dieses Bleisalzes
gaben 0,1705 Grm. schwefelsaur
0,116545 Grm. oder 32,56 p. C. B

Das sulfocymensaure Blei, C
p. C. Blei.

Die Mutterlauge von dem
wurde mit Weingeist verdünnt
geschlagen, filtrirt, mit kohlen
Neue filtrirt und stark einge
tallisirte das *Barytsalz* in For
Wasser gewaschen wurden.

0,4794 Grm. des bei 130
0,2018 Grm. schwefelsauren
Grm. oder 24,75 p. C. Bary

Der sulfocymensaure
24,33 p. C. Baryum.

Aus Vorstehendem
abgepresste Oel Cymen ist
Samen des Wasserschierl
Oele der Samen von Cum

zei

hitzen

...wefelsauren Strontian

...elsauren Strontian

...Wassers be-
..., ob wirklich
zugegen sind.
em Verhältniss
Eindampfen bis
...lle gaben. Das
Wasserbades sein
...hitzen verpufft es
...achtvolle Flammen-

...sse der schwefelsauren
...eloxydul mit Ammonium

...ne Lösung von schwefel-
Ammonium, welche etwas
...e beigemengt enthält, bei
...nd Krystallisirenlassen, end-
liefert, liess vermuthen, dass
...slichkeit dieser Salze nicht un-
Rasches Eindampfen und Erkal-
Sp...ung der sich so nahe ver-
... günstigen Umständen sonst leicht
..., während auf diese Art vorwiegend
Nickelsalz zuerst anschiesst.

...e physikalische wie chemische Eigen-
... und Kobaltverbindungen sehr ähnlich
... so war es nicht ohne Interesse, einen
...terschied, wie er sich in der Löslichk...

2. Essig-Salpetersaurer Strontian

Es sind bekanntlich bereits mehrere dungen von essigsauren Salzen mit Salzen Säuren dargestellt worden. So unter and würdige Doppelsalz von essigsaurem Kalk cium, welches Fritzsche beschrieben hat. Lucius*) eine Verbindung von essig- und Baryt erhalten, welche nach der Formel BaO, + 8HO zusammengesetzt war.

Ein ähnliches Doppelsalz von essig- un Strontian erhält man durch freiwilliges V einer Flüssigkeit, welche die beiden V gleichen Aequivalenten enthält. Es bil wasserhelle, luftbeständige Tafeln. Die I folgt am leichtesten, wenn die Lösung etv Essigsäure enthält, eine Eigenschaft, w essigsauren Salzen gemein hat. Bemer Intensität der Verwandtschaft zur Bildu dung. Es wurde z. B. in gleicher We Vermengen der Lösungen von essigsa salpetersaurem Strontian, indem eine U und essig-salpetersaure Magnesia in de Auch lassen sich die Krystalle beliebi ren, ohne eine Zersetzung zu erleiden. dann stets etwas freie Essigsäure zuzu die, keine freie Essigsäure enthalten und lässt erkalten, so erstarrt oft die einer nicht krystallinischen weissen wärmen nach Zusatz von etwas Essi und man erhält wieder Krystalle.

Die Analyse gab folgende Resul

1,470 Grm. verloren durch mä Grm. = 10,88 Grm. Wasser.

2,170 Grm. verloren durch mä Grm. = 12,82 Grm. Wasser.

---

*) Dies. Journ. LXXII, 459.

	littel.
	4,253
	5,978
	8,553
	10,729
	8,293
	11,546
	14,211
	18,327
	6,771
,5	9,353
,1	
,6	11,791
,06	
,32	15,408
,85	

sonach an wasser-

).SO_3	$KaO.SO_3$
$O.SO_3$	$+CoO.SO_3$
,927	13,968
,782	19,539
5,579	24,372
2,988	31,816

,ich, dass der U
respectiven Kal
,st, dass aber d

der schwefelsauren Doppelsalze ergab, genauer numerisch nachzuweisen.

Da der Hauptzweck hierbei die Erforschung der relativen Löslichkeit, nicht jene der absoluten, war, so konnte die Wahl nicht schwer sein, welcher Weg hierzu einzuschlagen sei. Es geschah diess nämlich nach dem Principe des Erkaltenlassens der bei höherer Temperatur gesättigten Lösungen auf einen bestimmten niedrigeren Grad der Thermometerscala.

Die Lösungen wurden während der Dauer des Erhitzens stets in Berührung mit überschüssigen Krystallen gelassen, und es wurde sodann die Flüssigkeit beim Erkalten zu wiederholten Malen mit einem Glasstab in Bewegung gesetzt.

Trotz dieser angewandten Vorsichtsmaassregeln dürften aber die erhaltenen Resultate doch der Ausdruck des Lösungsvermögens etwas übersättigter Lösungen sein. Wenn nämlich die gesättigte Lösung eines dieser Salze, wie sie durch mehrtägiges Stehen und Schütteln mit überschüssigen Krystallen bei gewöhnlicher Temperatur entstand, mit einer durch Erkalten auf die gleiche Temperatur erhaltenen, verglichen wurde, so ergab sich stets dass die erstere eine geringere Menge Salz enthalten habe.

Die Ermittelung der aufgelösten Salzmengen geschah durch Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt.

I. $H_4NO.SO_3 + NiO.SO_3$.

Temper. Grade C.	Lösung. Grm.	$BaO.SO_3$. Grm.	SO_3 in 100 Th. der Lösung.	Mittel.
20	4,655	0,698	5,147	5,256
20	3,818	0,597	5,366	
40	2,691	0,601	7,666	7,359
40	2,727	0,586	7,378	
40	4,413	0,904	7,033	
60	4,033	1,225	10,428	10,418
60	4,325	1,321	10,485	
60	3,134	0,944	10,341	
80	3,196	1,202	12,913	12,920
80	3,235	1,218	12,927	

II. $KaO.SO_3 + NiO.SO_3$.

emperatur. Grade C.	Lösung. Grm.	$BaO.SO_3$ Grm.	SO_3 in 100 Th. der Lösung.	Mittel.
20	3,901	0,463	4,075	4,253
20	4,075	0,526	4,431	
40	4,355	0,760	5,991	5,978
40	4,015	0,698	5,967	
60	4,044	1,025	8,701	8,553
60	4,243	1,039	8,406	
80	3,697	1,151	10,687	10,729
80	3,474	1,090	10,771	

III. $H_4NO.SO_3 + CoO.SO_3$.

20	3,580	0,900	8,606	8,293
20	4,091	0,951	7,981	
40	3,144	1,066	11,641	11,546
40	3,531	1,178	11,452	
60	3,631	1,523	14,401	14,211
60	2,867	1,171	14,021	
80	3,752	2,024	18,520	18,327
80	3,517	1,858	18,135	

IV. $KaO.SO_3 + CoO.SO_3$.

20	3,739	0,757	6,951	
20	3,482	0,718	7,079	6,771
20	3,782	0,692	6,282	
40	4,095	1,146	9,606	9,353
40	4,093	1,085	9,101	
60	3,674	1,272	11,886	11,791
60	3,490	1,189	11,696	
80	2,873	1,283	15,332	15,408
80	4,545	2,050	15,485	

100 Theile der Lösungen enthielten sonach an wasserien Salzen:

mper. ıde C.	$H_4NO.SO_3 + NiO.SO_3$	$KaO.SO_3 + NiO.SO_3$	$H_4NO.SO_3 + CoO.SO_3$	$KaO.SO_3 + CoO.SO_3$
20	9,395	8,729	14,927	13,968
40	13,153	12,270	20,782	19,539
60	18,622	17,555	25,579	24,372
80	23,094	22,021	32,988	31,816

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dass der Unterıied der Löslichkeit zwischen den respectiven Kali- und ımoniaksalzen nicht beträchtlich ist, dass aber dennoch

die Ammoniumsalze die leichter löslichen sind. Der Unterschied der Löslichkeit hingegen zwischen je einem Nickel- und analogem Kobaltsalz ist beträchtlich und erklärt wohl, dass beim Verdampfen gemischter Lösungen die Nickelsalze früher anschiessen müssen. Es beträgt nämlich für 100 Theile der Lösungen der Unterschied zwischen:

	den Nickel- u. Kobalt-Ammoniaksalzen	den Nickel- u. Kobalt-Kalisalzen
bei 20° C.	5,532 Th.	5,239 Th.
„ 40° „	7,629 „	7,269 „
„ 60° „	6,957 „	6,817 „
„ 80° „	9,894 „	9,795 „

um welche das respective Nickelsalz weniger löslich ist.

LXIII.

Notizen.

1) *Neues Vorkommen von Honigstein.*

A. Ouchakof theilte der Petersburger Akad. d. Wissensch. am 18. Decbr. v. Jahres mit, dass er in einer Pétersburger Mineraliensammlung ein als Realgar bezeichnetes Mineral gefunden habe, was sich bei der Untersuchung als Honigstein auswies. Dasselbe stammte aus der Grube Dmitrirwsk (Distrikt Nertschinsk) und war auf bituminösem Holze aufgewachsen.

---

2) *Krystallisirte Caseïnverbindung.*

(Briefliche Mittheilung des Hrn. Apotheker O. Maschke zu Breslau vom 14. Aug. d. J.)

In nächster Zeit hoffe ich eine Arbeit über Caseïn und Chlorophyllbläschen zu veröffentlichen*) etc. Beilie-

*) Dieselbe wird wegen ihres vorwiegend pflanzenphysiologischen Charakters in Pringsheim's Jahrbüchern der wissenschaftlichen *Botanik* erscheinen, ein Auszug des chemischen Theils aber auch *in d. J.* mitgetheilt werden. D. Red.

gend übersende ich Ihnen als eins der wichtigsten Resultate meiner fast zweijährigen Arbeit eine *krystallisirte Caseïnverbindung*. Die Natur der Säure, die in jener Verbindung enthalten ist, habe ich noch nicht mit Sicherheit bestimmen können; ich behalte mir das Studium derselben vor. Auch ist es mir noch nicht gelungen, die Substanz durchaus frei von allen anorganischen Stoffen zu erhalten, da beim Verbrennen grösserer Quantitäten derselben ein geringer Rückstand bleibt. Die mikroskopischen Krystalle reflectiren das Licht sehr stark, wesshalb man sie auch im Sonnenlicht mit blossem Auge blitzen sieht; sie bilden vorzugsweise sechsseitige dicke Tafeln und gehören, da sie das polarisirte Licht nicht afficiren, dem regulären System an. Dargestellt wurden sie aus den Kernen der Paranuss (*Bertholletia excelsa*), können jedoch aus allen Samen gewonnen werden, die Caseïnbläschen (Klebermehl-Aleuronkrystalle, Hartig's) enthalten.

Ich füge nur noch hinzu, dass alle Hauptreactionen des Caseïns bei jenen Krystallen in vollkommenster Weise eintreten, und dass auch ihre sehr schwach alkalische Lösung, mit Milchzucker und Labflüssigkeit versetzt, nach Verlauf von etwa 2 Tagen ganz ausgezeichnet, wie Milch, coagulirt.

---

3) *Ueber das Aequivalent des Aluminiums.*

Ch. Tissier hat möglichst reines Aluminium dargestellt, indem er Fluoraluminium mit gut gereinigtem Natrium in einem Kohlentiegel reducirte und das erhaltene Metall mehreremals umschmolz, um es von etwas eingeschlossenem Flussmittel zu befreien (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 23.) *p.* 1105).

In dem so erhaltenen Metall bestimmte er die Verunreinigungen auf folgende Weise.

Eisen. Das Metall wurde in Königswasser gelöst, die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, die Thonerde *war vollkommen* weiss; sie wurde durch Zusatz einer

Flüssigkeit, welche nur wenige Tausendtheile Eisen enthielt, sehr stark roth gefärbt.

Silicium. Die Auflösung des Metalls in Salzsäure gab keine Spur Kieselsäure.

Natrium. Ein Gramm Thonerde, aus einer Lösung in Königswasser und Salpetersäure durch Verdampfen erhalten, wurde mit siedend gesättigter Lösung von salpetersaurem Ammoniak digerirt, die filtrirte und verdampfte Flüssigkeit gab **0,005** Grm. Trockenrückstand. Er bestand aus salpetersaurem Natron und giebt auf **1** Grm. Metall berechnet einen Gehalt von **0,00135** Grm. Natrium.

Das *Aequivalent des Aluminiums* bestimmte der Verf. auf folgende Weise. **1,935** Grm. Metall wurden in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit überschüssiger Salpetersäure verdampft, bis alles Chlor entwichen war, dann der Rückstand zur Vertreibung der Salpetersäure genügend erhitzt.

Die erhaltene Thonerde wog	**3,645** Grm.
Sie müsste bei **13,75** als Aeq. des Aluminiums wiegen	**3,624** „
Und wenn man **14** für das Aeq. annimmt	**3,590** „

Der Verf. schliesst daraus, dass das Aeq. des Aluminiums unter **14** liege.

Dumas nimmt bekanntlich für das Aeq. des Aluminiums ein Multiplum vom Viertel des Wasserstoffäquivalents an, multiplicirt man aber **0,25** mit **55** so erhält man **13,75**, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die genaue Zahl ist.

---

4) *Die Darstellung des Calciums*

ist von Gobin und Liès Bodart (*Compt. rend.* **1858**. *t. XLVII.* (*No.* **1**.) *p.* **23**) auf die Weise versucht worden, dass sie Natrium auf Chlorcalcium bei hoher Temperatur einwirken liessen; es war dies Verfahren aber ohne Erfolg, wesshalb sie statt des Chlorürs Jodcalcium anwendeten. Dabei gelang die Reaction und sie erhielten fast die berechnete Menge Calcium. Ihr Verfahren ist folgendes:

Man bringt in einen eisernen Tiegel gleiche Aequiva*lente* von Natrium und Jodcalcium, welch letzteres auf

folgende Weise bereitet wird. Man löst weissen Marmor in Jodwasserstoffsäure, verdampft rasch und schmilzt das Jodür bei abgehaltener Luft, es hat das Ansehen von wasserfreiem Chlormagnesium.

Der angewendete Tiegel war ein 15 Centm. hoher und 3 Centm. weiter mit einer Schraube verschlossener Cylinder.

Man erhitzt denselben allmählich bis zum lebhaften Rothglühen, ohne bis zur Hellrothglühhitze zu steigern, stellt das Feuer nach einer Stunde ein und lässt erkalten.

Auf der Oberfläche der Schmelze lag ein fast 3 Grm. wiegender Regulus von Calcium; das angewendete Natrium wog 4 Grm.

Der Regulus war matt und mit einer sehr dünnen Schicht einer schwärzlichen Substanz überzogen, welche wahrscheinlich ein Suboxyd des Calciums ist. Diese schwarze Substanz kann leicht entfernt werden, das Metall ist dann blassgelb, im reflectirten Lichte röthlich. Es zersetzt das Wasser, verbrennt aber an der Luft dennoch nur wenn es bis zum Rothglühen erhitzt wird unter Funkensprühen wie das Magnesium; die Flamme ist gelb.

0,106 Grm. wurden mit Wasser behandelt (das Metall verschwand vollkommen ohne Rückstand) und der Kalk durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure gelöst, dann mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der getrocknete reichliche Niederschlag wog in schwefelsauren Kalk verwandelt 0,353 Grm. 0,106 Grm. Calcium müssten 0,360 Gyps gegeben haben. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt auch Spuren von Jodnatrium, die an dem Metall adhärirt haben müssen.

Die Verf. werden auf ähnliche Weise das Baryum und das Strontium darzustellen versuchen.

---

5) *Die Darstellung des Nickels*

aus Speisse und Kupfernickel hat S. Cloëz (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 1.) *p.* 41) vereinfacht, indem er die bekannte Reaction der schwefligen Säure auf Arseniksäure

und die vollständige und rasche Ausfällung der entstehenden arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff benutzte.

Das gepulverte Rohmaterial wird zur Entfernung des Schwefels und des grössten Theils des Arseniks geröstet und dann in warmer concentrirter Salzsäure gelöst. Bei unvollständiger Röstung bleibt hierbei am Boden des Gefässes ein Theil ungelöster Substanz, den man durch Decantiren trennt. Zur Flüssigkeit setzt man soviel zweifach-schwefligsaures Natron, dass die schweflige Säure in grossem Ueberschuss vorhanden ist, erhitzt langsam zum Kochen, um die Reduction der Arseniksäure vollständig zu machen und verjagt die überschüssige schweflige Säure.

Durch die noch lauwarme und saure Flüssigkeit leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoff zur Fällung des Arseniks, des Kupfers, Antimons, Blei und Wismuth, lässt während 12 Stunden absetzen, filtrirt ab und verdampft die klare Flüssigkeit, welche ausser Nickel nur etwas Kobalt und Eisen enthält, zur Trockne.

Der Verdampfungsrückstand giebt mit Wasser behandelt eine klare fast neutrale Lösung, man setzt ihr etwas Salzsäure und chlorsaures Kali zu oder behandelt sie mit Chlor, wodurch Eisen und Kobalt in Sesquioxyde verwandelt werden und fällt beide durch kohlensauren Baryt oder kohlensauren Kalk; die Fällung ist in der Siedehitze vollständig

Die Flüssigkeit enthält gewöhnlich noch genug Schwefelsäure, (aus der schwefligen Säure durch die Arseniksäure entstanden) um allen Baryt oder Kalk in unlösliche Sulfate umwandeln zu können, ausserdem setzt man Schwefelsäure zu und filtrirt die Sulfate ab.

Das Filtrat enthält nur Nickel, man versetzt es mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis, filtrit den Niederschlag ab, wäscht und glüht ihn. Aus dem erhaltenen chemisch reinen Nickeloxyd kann leicht Metall dargestellt werden.

Die beschriebene Methode ist auch anwendbar auf *die Lösung* der Speisse oder des käuflichen deutschen Nickels *in Königswasser* oder in Salpetersäure, natürlich muss aber

in diesem Falle vor Anwendung der schwefligen Säure alle Salpetersäure vertrieben sein, da ausserdem die Fällung des Arseniks, Antimons, Kupfers etc. durch Schwefelwasserstoff verhindert wird.

Der Verf. hat sich vor Ausführung dieser Methode von der Genauigkeit der Hauptreaction überzeugt, auf welche sie sich stützt. Er mischte eine Chlornickellösung, welche 1 Grm. Oxyd enthielt, mit Arseniksäurelösung, welche durch Oxydation von 1 Gram arseniger Säure mittelst Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Aufnahme in Wasser, erhalten worden war.

Nach Zusatz der Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron wurde zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das auf einem Filter gesammelte Schwefelarsenik wog nach dem Waschen und Trocknen bei 110° 1,264 Grm., nahe äquivalent der Menge des angewendeten Arseniks. Vom Nickeloxyd dagegen wurden 5 Milligrm. weniger gefunden als angewendet worden waren, was gleichfalls beweist wie vollkommen das Arsenik ausgefällt wird.

---

6) *Ueber die Wirkung des Wasserdampfes und des Kohlenoxyds auf einige Sulfate.*

E. Jacquemin hat darüber die folgenden Versuche angestellt (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 24.) *p.* 1164). Lässt man in der Rothgluth einen Strom von Wasserdampf und Kohlenoxyd über die Sulfate von Kali, Natron, Magnesia, Strontian, Baryt streichen, so entwickelt sich Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und die Basen der Salze bleiben zurück. Der Wasserdampf führt den Schwefel in feinster Zertheilung weg, denn der Schwefelwasserstoff zersetzt sich theilweise bei der angewendeten Temperatur.

Das Endresultat ist Folge zweier nacheinander eintretender Reactionen. Das reducirende Agens wandelt zuerst das Sulfat in Sulfür um, nach folgender Gleichung:

$$MO,SO_3 + 4CO = MS + 4CO_2.$$

Es wurde auch wirklich Schwefelnatrium erhalten, als der Verf. über erhitztes schwefelsaures Natron trocknes Kohlenoxyd bei höherer Temperatur leitete. Auf dieselbe Weise erhielt der Verf. auch sehr weisses Schwefelmagnesium aus schwefelsaurer Magnesia.

Der nach der ersten Reaction wirkende Wasserdampf erzeugt Schwefelwasserstoff und das Hydrat der Basen, denn:

$$MS + 2HO = MO,HO + HS.$$

Eine derartige Zersetzung ist in der Praxis leicht auszuführen, man braucht nur die Verbrennungsprodukte aus dem Ofen über die Sulfate zu leiten. Würde der Baryt z. B. technische Anwendung finden, so wäre Nichts einfacher, als denselben nach dem beschriebenen Verfahren darzustellen. Die bis jetzt übliche Methode, ihn durch Glühen aus salpetersaurem Baryt zu gewinnen, ist kostspielig und wegen der dabei auftretenden salpetrigen Produkte unzweckmässig. Die neue Methode bietet aber noch den Vortheil, aus dem entstehenden Schwefelwasserstoff durch Verbrennen schweflige Säure zu gewinnen, die wieder zur Darstellung von schwefligsaurem Natron oder von Schwefelsäure benutzt werden könnte.

Der Verf. hebt diese Verwerthung des Schwefels hervor und erinnert daran, dass z. B. bei der Darstellung der Soda nach Leblanc's Verfahren aller Schwefel in das werthlose Calciumoxysulfuret übergeht, welches unter dem Einfluss der Kohlensäure und der feuchten Luft zu Ausdünstungen Veranlassung giebt, welche namentlich in bewohnten Gegenden sehr störend sind. Bei seinem Verfahren bleibt aller Schwefel dem Fabrikanten erhalten, er kann ihn zur Erzeugung von Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron und dieses wieder zur Darstellung künstlicher Soda verwenden und ist insofern von den Bezugsquellen des Schwefels, welche möglicherweise in der Zukunft erschöpft werden können, unabhängig.

---

7) *Ueber eine neue Verbindung der Schwefelsäure mit Aether* theilen Liès Bodart und E. Jacquemin (*Compt. rend. 1858. t. XLVI.* (*No*, 21.) p. 990.) das Folgende mit.

Der Aether verhält sich gegen die Schwefelsäure, wie sich das Wasser gegen diese Säure verhält, und wahrscheinlich gilt dies auch vom Alkohol.

Wenn man zu concentrirter Schwefelsäure Aether zusetzt, so wird Wärme frei und dadurch ein Theil des Aethers verdampft, während sich ein anderer Theil mit der Säure verbindet. Die Eigenschaften des Aethers werden gänzlich verdeckt, sein durchdringender Geruch verschwindet vollständig, während ein schwach aromatischer Geruch auftritt. Ein Aequivalent Schwefelsäure nimmt auf solche Weise 1 Aeq. Aether auf, versucht man, noch mehr davon aufnehmen zu lassen, so bleibt, noch ehe das zweite Aequivalent vollständig zugesetzt ist, der Geruch des Aethers wahrnehmbar. Während sich der Aether mit der Säure verbindet, fällt er die etwa in der Säure gelösten Salze aus. So fällt aus käuflicher Schwefelsäure sehr vollständig das schwefelsaure Bleioxyd aus.

Die äthylirte Schwefelsäure (*acide sulfurique ethylé*) ist eine ölige Flüssigkeit, unkrystallisirbar bei 0^0 und in Folge secundärer Reactionen schwach gefärbt. Sie giebt auf Lakmuspapier einen öligen Fleck, welcher zuerst an den Rändern, später aber auf der ganzen Fläche roth wird, da Wasserdampf an die Stelle des Aethers tritt und die Säure dann in ihrem Normalzustande und mit ihren Reactionen zurückbleibt.

Die Verbindung ist entzündbar, weil sie durch Wärme zersetzt wird und dann der eine Bestandtheil, der Aether, brennt. Sie beginnt bei 70^0 zu kochen, das Thermometer stieg langsam auf 100^0, wo alsdann die Verf. den Versuch unterbrachen; es destillirte vollkommen reiner Aether über, in der Retorte blieb ein schwach braunroth gefärbter Rückstand, der noch Aether und Schwefelsäure enthielt.

Wasser zersetzt die Verbindung sehr energisch, es tritt an die Stelle des Aethers und dieser entweicht unter lebhaftem Sieden und Verbreitung seines penetranten Geruches.

Ebenso wirkt absoluter Alkohol, jedoch weniger lebhaft.

8) *Ueber den Zucker aus Sorghum saccharatum.*

Aus einem Briefe von Ch. T. Jackson an Elie de Beaumont (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 1.) *p.* 55.) entnehmen wir über diese neue Zuckerpflanze noch folgende nähere Angaben in Anschluss an das früher (dies. Journ. LXXIII. p. 508.) Mitgetheilte.

Sämmtlicher Zucker ist vor der Reife dieser Pflanze als Glykose oder Traubenzucker darin enthalten; sie giebt aber, wenn die Samen vollkommen reif sind, fast $\frac{2}{3}$ krystallisirbaren Rohrzucker. Der ausgepresste Saft der Pflanze enthält ungefähr 9 p. C. Rohrzucker, die ganze Menge des ausgezogenen Zuckers beträgt 12—18 p. C., weil etwas Glykose, Stärke und Dextrin in der Melasse bleiben.

Der Verf. hat auch Versuche mit andern Varietäten des Sorghum gemacht, welche im Süden der Vereinigten Staaten im Sommer gedeihen können, glaubt aber, dass die chinesische Varietät die reichste ist und besser als die anderen gedeiht. Er wird in einer späteren Abhandlung die Analyse der Asche und des zur Anpflanzung geeignetsten Boden veröffentlichen.

---

9) *Ueber die Cochenille.*

Die bekannte Erscheinung, dass Cochenille, in Berührung mit wässrigem Ammoniak wenige Tage sich selbst überlassen, eine schöne violette Farbe annimmt, ist bis jetzt noch nicht erklärt. Man kann nicht annehmen, es sei diese violette Substanz eine Verbindung der Carminsäure mit Ammoniak, denn sie wird durch Säuern nicht verändert und nimmt die rothe Farbe des Carmins nicht wieder an. Schützenberger hat desshalb, um über die hierbei eintretenden Umwandlungen Aufklärung zu erhalten, Carminsäure, welche mit der grössten Sorgfalt gereinigt worden war und durch Ammoniak veränderte Carminsäure analysirt (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 1.) *p.* 47.)

Durch Vergleichung der beiden Resultate fand der *Verf.*, dass die färbende Substanz der ammoniakalischen

Cochenille ein Amid der Carminsäure ist. Die Analysen von Carminsäure, welche auf verschiedene Weisen dargestellt worden war, führten immer zu verschiedenen Resultaten, die aber alle ausgedrückt werden können durch Formeln, welche sich nur in ihrem Sauerstoffgehalt unterscheiden. Der Verf. schloss daraus, dass wenigstens zwei Oxydationsstufen der Carminsäure existiren und hat dieselben auch getrennt dargestellt, indem er als Lösungsmittel mit mehr oder weniger Alkohol gemischten Aether anwandte. Er erhielt zwei krystallisirte Produkte, deren Zusammensetzung durch die Formeln ausgedrückt ist:

$$C_{18}H_8O_{10} \; ; \; C_{18}H_8O_{14}.$$

Ferner zwei intermediäre Oxydationsstufen:

$$C_{18}H_8O_{12} \; ; \; C_{18}O_8O_{13},$$

welche man entweder als specielle Körper betrachten kann, oder als Verbindungen aus den beiden vorhergehenden.

Durch Erhitzen von carminsaurem Natron mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 125° erhielt der Verf. die Aether der beiden Säuren, in Form von rothen Körpern, die unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol sind.

Ferner machte er die Beobachtung, dass Wasserstoff im Entstehungsmomente die Lösung der Carminsäure entfärbt und die Farbe an der Luft, wie bei reducirtem Indig wieder erscheint.

---

10) *Das Trocknen und Wägen der Niederschläge bei analytischen Versuchen.*

Ch. Mène (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 26.) *p.* 1268.) wendet dazu folgendes Verfahren an. Er decantirt, nachdem der Niederschlag vollständig gebildet ist, die Flüssigkeit vorsichtig und bringt den Niederschlag mit Wasser in ein Fläschchen zur Bestimmung des specifischen Gewichts. Die Differenz zwischen dem Gewichte des Fläschchens voll reinem Wasser und gefüllt mit dem Niederschlage *giebt das gesuchte* Resultat.

Der Verf. hat die Vortheile dieser Methode bei Analysen von Broncen aus Kupfer und Zinn erprobt.

In Fällen, wo das Wasser verändernd auf den Niederschlag einwirkt, ersetzt es der Verf. durch eine andere unschädliche Flüssigkeit, z. B. durch Alkohol bei der Bestimmung von Chlornatrium, schwefelsaurem Kalk, Platinsalmiak etc.

---

11) *Titrirende Bestimmung der Salpetersäure.*

Die Unzuverlässigkeit der Methode Pelouze's (s. dies. Journ. XL, 324) hat Fresenius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 217) durch Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln beseitigt und man erhält genaue Resultate, wenn man verfährt wie folgt:

In eine etwa 200 C. C. fassende tubulirte Retorte, deren Hals nach oben gekehrt und mit einem URohr, welches Wasser enthält, verbunden ist, bringe man etwa 1,5 Grm. Claviersaitendraht mit 30—40 C. C. reiner rauchender Salzsäure. Durch den Tubulus wird vermittelst eines etwa 2 Centim. einreichenden Glasrohres mit Kalilauge gewaschenes Wasserstoff eingeleitet, während man im Wasserbad bis zur Lösung des Eisens erwärmt und dann im Strom erkalten lässt. Hierauf bringt man das in einem Röhrchen befindliche Nitrat (mit nicht mehr als 0,2 Grm. Salpetersäuregehalt) in die Retorte, erhitzt diese erst im Wasserbad etwa $\frac{1}{4}$ Stunde dann über freiem Feuer bis zur Gelbfärbung der Lösung und trägt Sorge, dass sich an der Retortenwand kein trocknes Salz absetze. Auch muss im verstärkten Wasserstoffstrom erkalten gelassen werden, damit nicht durch das URohr Luft eintrete. Nach der Verdünnung mit viel Wasser wird titrirt. Vier Versuche mit reinem Salpeter gaben in p. C. 100,1; 100,03; 100,03; 100,57.

Die Ursachen, warum die meisten Experimentatoren *mit* Pelouze's Methode unbefriedigende Resultate erhielten, waren:

Einwirkung von Luft auf das im Kolben neben Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure wieder entsteht.

Nicht vollständige Entfernung des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch Uebermangansäure reducirt wird — nur in verdünnten Lösungen zu befürchten.

Entweichen von Salpetersäure, ehe sie auf Eisenchlorür gewirkt hat — bei zu raschem Kochen nach Zusatz des Nitrats und zu geringem Ueberschuss des Eisensalzes.

Zuweilen Verlust an Eisen bei unvorsichtigem Kochen, wenn sich ein fester Antheil oberhalb der Flüssigkeit angesetzt hat.

---

12) *Die Säuren des diabetischen Harns.*

Sowohl die Angabe Neubauer's, dass bei der Gährung des diabetischen Harns nur Essigsäure sich bilde (s. dies. Journ. LXVIII, 191) als die Fonberg's über die dabei entstehende Buttersäure hielt A. Klinger (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 18) von vornherein nicht für wahrscheinlich, da während ähnlicher Gährungsprocesse sich auch die andern höhern, niedern und Zwischen-Glieder jener homologen Reihe zu bilden pflegen. Er setzte daher eine grosse Quantität diabetischen Harns in Gährung unter zeitweiliger Absättigung mit kohlensaurem Natron, dampfte die Salzlösung auf $\frac{1}{4}$ Volum ein und destillirte sie mit Weinsäure, so lange noch Saures überging. In der Kühlröhre schieden sich glänzende Schüppchen aus, von denen der Verf. es nicht zu behaupten wagt, ob sie Benzoësäure waren, da sie verbrennend brenzlich rochen wie stickstoffhaltige Substanzen.

Das saure Destillat, mit kohlensaurem Natron gesättigt, wurde zur Trockne gedampft und mit Phosphorsäure destillirt. Das klare Destillat roch stechend sauer und ranzig, reducirte die Lösung salpetersauren Silberoxyds (Ameisensäure) und gab nach dem Entwässern mittelst *Chlorcalciums ein in* drei Antheilen aufgefangenes Destillat,

nämlich bei 110—125°, bei 140—145° und bei 150—157°. Das erste betrug am Meisten und wurde in Natronsalz verwandelt.

Die Lösung dieses Natronsalzes lieferte zuerst ein nach dem Umkrystallisiren nadelförmig anschiessendes Salz, welches 36,4 p. C. Natron enthielt, also am nächsten dem essigsauren Salz stand (dieses verlangt 37,96 p. C.). Die Mutterlauge davon gab ein nadelförmiges Salz, dessen Säure an Silberoxyd gebunden ein Silbersalz gab, welches beim Kochen sich etwas schwärzte (propionsaures Silberoxyd), sonst aber in weissen Blättchen sich ausschied. Diese enthielten 68,88 p. C. Silberoxyd, das essigsaure verlangt 69,4 p. C.

Die dritte warzige Krystallisation des Natronsalzes gab mit salpetersaurem Silberoxyd im Kochen einen beträchtlichen schwarzen Niederschlag und darauf Blättchen, die bei 80° sich schwärzten (propionsaures Salz).

Das Destillat von 145° lieferte ein undeutlich krystallinisches Barytsalz mit 54,89 p. C. Baryt, der propionsaure Baryt verlangt 54,1 p. C.

Das Destillat von 150° gab ein schwierig in Körnern krystallisirendes Barytsalz mit 50,12 p. C. Baryt, der buttersaure Baryt verlangt 49,23 p. C.

---

13) *Das Laurostearin und die Laurinsäure,*

welche Marsson aus dem *Oleum lauri unguinosum* nicht rein erhalten konnte, gewinnt man nach Bolley (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 229) farblos, wenn die grüne Masse in dünnen Schichten der Sonne ausgesetzt wird. In der geschmolzenen klaren Substanz scheiden sich harte braune Bröckchen aus, welche durch Filtration entfernt werden können. Das Laurinfett lässt sich durch Lösen in Weingeist und Krystallisiren oder Fällen durch Wasserganz farblos gewinnen.

LXIV.

Ueber die Zusammensetzung der rhomboëdrisch und regulär krystallisirten natürlichen Eisenoxyde.

Von

Rammelsberg.

(Aus den Ber. d. Berl. Akademie.)

Während das *Eisenoxydoxydul*, das Magneteisenerz, in Formen des regulären Systems krystallisirt, gehören die Krystalle des *Eisenoxyds*, des Eisenglanzes, der rhomboëdrischen Abtheilung des sechsgliedrigen an. Allein es giebt reguläre Octaëder, welche nur aus Eisenoxyd bestehen sollen, und andererseits finden wir die rhomboëdrische Form des Eisenglanzes bei einer Reihe von Mineralien, welche den allgemeinen Namen *Titaneisen* führen und welche bei der Analyse Eisenoxydul geben. Denn es ist zuerst von G. Rose an den Krystallen vom Ilmengebirge, dem Ilmenit, welche er als Titaneisen erkannte und welche Mosander dann analysirte, sowie an den Titaneisen von Tvedestrand und Krageröe die Uebereinstimmung der Form mit dem Eisenglanz nachgewiesen worden, und v. Kobell hat in Mohs's axotomem Eisenerz von Gastein eine titanreiche Abänderung gefunden.

Seit die Untersuchungen H. Rose's über die Titansäure Mittel zur genaueren Analyse dieser Erze kennen gelehrt hatten, haben sich, ausser diesem Chemiker selbst, vorzüglich Mosander und v. Kobell mit dem Titaneisen beschäftigt. Diese Arbeiten, so wie einige spätere Analysen lassen die grössten Differenzen in der Zusammensetzung der Titaneisen wahrnehmen. Von den drei Hauptbestandtheilen, welche die Analyse liefert, der Titansäure, dem Eisenoxyd und dem Eisenoxydul, geht die erstere von 60 p. C. bis auf 10 p. C. herab, und wenn auch die nämliche Abänderung zwei Untersuchern fast die gleiche

Menge Titansäure gab, so differirten sie oft ganz bedeutend in dem Verhältniss von Eisenoxyd und Oxydul.

Es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass, wenigstens in einem krystallisirten Titaneisen, die relativen Mengen der Bestandtheile veränderlich sein sollten. Desshalb schien eine neue Untersuchung aller dieser Mineralien dringend nothwendig, wobei sowohl auf eine genaue Trennung der Titansäure vom Eisen als auch auf eine möglichst angenäherte der beiden Oxyde des Eisens zu achten war. Es sind die Resultate einer solchen Arbeit, welche ich der Akademie hiermit vorlege, und welche 15 Abänderungen, darunter 6 krystallisirte, umfasst. Meine Methode der Analyse, eine Combination derer von H. Rose und Mosander, nimmt gleichzeitig auf den Sauerstoffgehalt dieser Erze Rücksicht; sie bestimmt überdiess das Eisenoxydul direct nach zwei unabhängigen Verfahren, nämlich: 1) durch eine voluminometrische Probe mittelst Chamäleon, und 2) durch eine Modifikation der voluminometrischen Methode Bunsen's, nachdem eine Prüfung der älteren, durch Natriumgoldchlorid und durch kohlensauren Baryt, diese als unzureichend erwiesen hatten.

In der Mittheilung des Materials unterstützt durch die Herren G. Rose, Hörnes, Kranz, Senfft, Shepard, Roth und Ewald, welche aus der K. Sammlung hier, aus dem K. Cabinet in Wien und den eigenen Sammlungen die wünschenswerthen Exemplare hergaben, habe ich folgende Titaneisen untersuchen können: den Kibdelophan Kobell's oder das axotome Eisenerz Mohs's vom Ingelsberg bei Hofgastein; eine Abänderung von Layton's Farm in Nordamerika; den Ilmenit; das T. von Litchfield in Connecticut, welches Shepard Washingtonit genannt hat; die Eisenrose vom St. Gotthardt; einen sogenannten Eisenglanz von Krageröe, sämmtlich krystallisirt, so wie die derben Titaneisen von Egersund, Krageröe, Eisenach, Snarum, aus dem Binnenthal, von Unkel, vom Müggelsee und den Iserin. Die Zahlenresultate finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

A. Von normaler Zusammensetzung.

	1. Gastein. Kryst.	2. Layton's Farm. Kryst.	3. Egersund.	4. Krageröe.	5. Ilmengb. Kryst.	6. Iserwiese. a.	6. Iserwiese. b.	7. Litchfield. Kryst.	8. Eisenach.	9. Snarum.	10. Binnenthal.
Spec. Gewicht	4,689	4,313	4,84—4,79	4,701	4,81—4,87	4,676—4,752		4,986	5,060	4,943	5,150
Titansäure	53,03	57,71	51,30	46,92	45,93	42,40	37,13	23,72	16,20	10,47	9,18
Eisenoxyd	2,66	—	8,87	11,48	14,30	23,36	28,40	53,71	69,91	80,63	81,92
Eisenoxydul	38,30	26,82	39,83	39,82	36,52	30,57	29,20	22,39	12,60	8,90	8,60
Manganoxydul	4,30	0,90	—	—	2,72	1,74	3,01	0,25	0,77	—	—
Talkerde	1,65	13,71	0,40	1,22	0,59	1,57	2,97	0,50	0,55	—	—
	99,94	99,14	100,06	99,50	100,06	99,44	100,71	100,57	100,03	100.	99,70

	11. St. Gotthardt. (Eisenrose.) Kryst.	12. Krageröe. (Eisenglanz.) Kryst.
Spec. Gewicht	5,187—5,209	5,24
Titansäure	9,10	3,55
Eisenoxyd	83,41	93,63
Eisenoxydul	7,63	3,26
Manganoxydul	0,44	—
Talkerde	Spur	—
	100,58	100,44

B. Von abnormer Zusammensetzung.

	1. Iserwiese.	2. Unkel.	3. Müggelsee.
Spec. Gewicht	4,400	4,905	5,075
Titansäure	57,19	8,27	5,20
Eisenoxyd	15,67	51,81	61,36
Eisenoxydul	26,00	37,22	30,25
Manganoxydul	—	2,03	1,23
Talkerde	1,74	0,78	0,48
	100,60	100,11	98,52

Die entsprechenden Formeln sind, den Theo
Mosander's und H. Rose's gemäss:

A.

	1.	$\dot{Fe}\ddot{Ti}$	$\dddot{Fe}\dddot{Ti}$
	2.	$\dot{Fe}\ddot{Ti}+\dot{Mg}\ddot{Ti}$	$\dddot{Fe}\dddot{Ti}+\dddot{Mg}\dddot{Ti}$
3.	4.	$9\dot{Fe}\ddot{Ti}+\dddot{Fe}$	$\dddot{Fe}_{11}\dddot{Ti}_9$
	5.	$6\dot{Fe}\ddot{Ti}+\dddot{Fe}$	$\dddot{Fe}_4\dddot{Ti}_3$
	6.	$3\dot{Fe}\ddot{Ti}+\dddot{Fe}$	$\dddot{Fe}_5\dddot{Ti}_3$
	7.	$\dot{Fe}\ddot{Ti}+\dddot{Fe}$	$\dddot{Fe}_2\dddot{Ti}$
	8.	$\dot{Fe}\ddot{Ti}+2\dddot{Fe}$	$\dddot{Fe}_5\dddot{Ti}$
9. 10.	11.	$\dot{Fe}\ddot{Ti}+4\dddot{Fe}$	$\dddot{Fe}_9\dddot{Ti}$
	12.	$\dot{Fe}\ddot{Ti}+12\dddot{Fe}$	$\dddot{Fe}_{25}\dddot{Ti}$

B.

	1.	$4\dot{Fe}\ddot{Ti}+\dddot{Fe}\ddot{Ti}_3$	
	2.	$2\dot{Fe}\ddot{Ti}+3\dot{Fe}_3\dddot{Fe}_2$	$\dot{Fe}\dddot{Ti}+8\dot{Fe}\dddot{Fe}$ (?
	3.	$\dot{Fe}\ddot{Ti}+6\dot{Fe}\dddot{Fe}$	$\dddot{Fe}\dddot{Ti}+12\dot{Fe}\dddot{Fe}$

Wir verdanken Mosander die erste Ansicht die Constitution der Titaneisen und ihre Isomorphie dem Eisenglanz. Als derselbe vor 30 Jahren die vom Ilmengebirge, von Tvedestrand und von Ege untersuchte, zog er aus seinen Analysen den Schluss, in allen gegen 1 At. Titansäure 1 At. Eisenoxydul handen, und dass diess titansaure Eisenoxydul mit Eisenoxyd der Erze in variirenden Verhältnissen verbu sei; dass beide gleiche Form hätten, weil sie aus Metall und 3 At. Sauerstoff beständen. Allerdings tr seinen Analysen das Sauerstoffverhältniss von 1 : 2 zwi Eisenoxydul und Titansäure nicht sicher hervor, alle bemerkte selbst schon, dass seine indirecte Method Bestimmung beider Eisenoxyde deren relative Menge sicher ergebe.

Diese Ansicht Mosander's steht jedoch im W spruch mit späteren Analysen v. Kobell's, welcher fand, dass in dem Titaneisen von Gastein auf 2 At. E oxydul 3 At. Titansäure kommen, und dass in der

nannten Eisenrose gar das Sauerstoffverhältniss 1 : 5 bei beiden Körpern herrscht.

Eine andere Ansicht von der Constitution des Titaneisens ist in neuerer Zeit von H. Rose aufgestellt worden, und hat durch ihre Einfachheit fast allseitige Zustimmung gefunden. Danach sind Titansäure und Eisenoxydul Produkte der Analyse, die Titaneisen sind isomorphe Mischungen aus Eisenoxyd und Titanoxyd, welches letztere beim Auflösen des Erzes sich auf Kosten des ersteren oxydirt. Nur Berzelius und Hermann haben sich gegen diese Ansicht erklärt.

H. Rose's Ansicht verlangt, dass bei der Analyse eines jeden Titaneisens gleiche Atome Titansäure und Eisenoxydul gefunden werden müssen, und dass nur, wenn *n* At. $\dddot{\text{T}}\text{i}$ gegen 1 At. $\dddot{\text{F}}\text{e}$ vorhanden sind, mehr Titansäure, natürlich aber kein Eisenoxyd vorhanden sein wird.

Desshalb musste v. Kobell's Analyse des Gasteiner Titaneisens bisher als ein Beweis *gegen* diese Ansicht betrachtet werden, insofern sie zwar auf 2 At. Eisenoxydul 3 At. Titansäure, allein ausserdem noch etwas Eisen*oxydul* gab. Indessen haben meine eigenen Analysen dieses Titaneisens immer nur 1 At. Eisenoxydul gegen 1 At. Titansäure gegeben, und dieses Verhältniss hat sich mit voller Schärfe bei 12 Titaneisen, worunter sämmtliche krystallisirte, herausgestellt, so dass von dieser Seite der Ansicht H. Rose's kein Einwurf zu machen ist.

Allein ein anderer Umstand ist nach meiner Ansicht geeignet, diese so einfache Theorie zu erschüttern. Mosander hatte schon ausser Zinnsäure, welche Titansäure vertritt, ausser Mangan, welches die Function des Eisens hat, einen stetigen Gehalt der Titaneisen an *Talkerde* gefunden. Die Menge dieser Erde, die auch ich fast in allen nachweisen konnte, hält sich zwar in der Regel unter 1 p. C., steigt indessen zuweilen auch höher, und ist in jedem Fall ein wesentlicher Bestandtheil. *In dem krystallisirten Titaneisen von* Layton's *Farm aber sind* $13\frac{3}{4}$ p. C. *Talkerde* enthalten; es ist dieses Mineral ganz einfach so *zusammengesetzt*, dass 1 At. titansaures Eisenoxydul mit

1 At. titansaurer Talkerde eine isomorphe Mischung bilden. Bei seiner Analyse findet man *kein Eisenoxyd.*

Dieser Umstand, das Vorhandensein der Talkerde als eines Monoxyds, mit Mosander's Theorie ganz im Einklang, würde sich nach der von H. Rose dann erklären lassen, wenn man annehmen wollte, *dass auch beim Magnesium ein der Thonerde und dem Eisenoxyd entsprechendes Sesquioxyd vorhanden sei*, welches sich gleich dem Titanoxyd auf Kosten von Eisenoxyd höher oxydire. Allein diese Annahme würde zur Zeit jedes experimentellen Beweises ermangeln, und ist, so viel ich weiss, durch keine anderweitige Thatsache bisher veranlasst worden.

Zwei Titaneisen sind mir ausserdem begegnet, deren Zusammensetzung eine ganz eigenthümliche, abnorme ist. Unter dem *Iserin* herrscht eine grosse Verschiedenheit im spec. Gew. und in dem Titangehalt. Während ein einzelnes grösseres Korn, so wie mehrere kleinere, beide zwar etwas abweichend, doch im Ganzen sich als 1 At. Eisenoxyd und 3 At. titansaures Eisenoxydul ergeben hatten, fand ich in solchen Körnern, die, obwohl sehr abgerundet, doch octaëdrische Umrisse erkennen liessen, neben dem ungewöhnlich geringen Gew. von 4,4 die grosse Menge von 57 p. C. Titansäure, so wie den Sauerstoff sämmtlicher Basen gleich der Hälfte von dem der Titansäure, den des Eisenoxyds und Oxyduls = 3 : 4, so dass man hier eine Verbindung von 1 At. titansaurem Eisenoxyd und 4 At. titansaurem Eisenoxydul haben würde, welche keine Deutung im Sinne von H. Rose's Theorie zulässt.

Umgekehrt ist in dem *derben Titaneisen des Basalts von Unkel*, welches ich schon einmal vor 17 Jahren untersuchte, ein Ueberschuss von Eisenoxydul enthalten.

Dagegen ergab sich der feinkörnige *magnetische Eisensand vom Müggelsee*, in welchem kleine Octaëder zu sehen sind, als 1 At. titansaures Eisenoxydul gegen 6 At. Magneteisen, und ist wohl ein Gemenge von Titan- und Magneteisen.

Der *krystallisirte* Eisenglanz ist zwar im Wesentlichen *Eisenoxyd*; doch hat schon Berzelius darin Titansäure

gefunden. Von zwei Proben des Elbaer Erzes enthielt die eine höchstens $\frac{1}{4}$ p. C., die andere gar keine Titansäure, wohl aber fand sich in beiden etwas Eisenoxydul und Talkerde. Krystallisirter E. vom *Vesuv*, von spec. Gew. = 5,30, verlor in Wasserstoffgas weniger als 30 p. C. am Gewicht, und gab 3 p. C. Eisenoxydul und $\frac{3}{4}$ p. C. Talkerde. Als er zerrieben und unter Wasser mit dem Magnet ausgezogen wurde, fand sich, dass dieser magnetische Theil nur $28\frac{1}{4}$ p. C. bei der Reduction verlor, so dass er aus 2 At. Oxydul und 3 At. Oxyd bestehen würde. Entweder ist hier gleichzeitig entstandenes Magneteisen beigemengt, oder es ist, da eine solche ansehnliche Beimengung in so guten Krystallen nicht wahrscheinlich ist, einer früher von mir geäusserten Ansicht gemäss, Eisenoxyd mit Eisenoxydul unter Umständen isomorph.

Was nun die *octaëdrisch* krystallisirten Eisenerze betrifft, so habe ich durch Anwendung der voluminometrischen Methoden in dem krystallisirten *Magneteisen* aus dem *Zillerthal*, von *Traversella*, von *Balmy* und dem derben von *Norberg* in Westmanland die von Berzelius gegebene Zusammensetzung bestätigt, so dass die früher gefundenen Abweichungen auf Rechnung der Methoden kommen. Hierbei liess sich kein Titangehalt auffinden, den Karsten in einigen Magneteisen angegeben hat. Nur in dem krystallisirten M., welches den Basalt der Stopfelskuppe bei Eisenach bekleidet, war 0,1 p. C. Titansäure. Indessen liess sich dieses Erz nicht ganz frei von Basalt erhalten, und zeigte sich auch schon ein wenig in Brauneisenstein verwandelt.

Die regulären Octaëder von rothem Strich, welche Haidinger beschrieb, Breithaupt *Martit* nannte, werden häufig für Pseudomorphosen nach Magneteisen erklärt, wogegen schon v. Kobell eine Dimorphie des Eisenoxyds für wahrscheinlich hielt. Nach meinen Versuchen mit brasilianischen Krystallen ist das spec. Gew. (5,155) niedriger als beim Eisenglanz. Auch hier fanden sich 2 p. C. Eisenoxydul.

Ganz besondere Aufmerksamkeit verdienen die am *genauesten von* Scacchi beschriebenen und gemessenen

regulären Octaëder von Eisenglanz vom Vesuv, welche von rhomboëdrischem Eisenglanz begleitet und durchwachsen sind. Scacchi, welcher sie wegen ihrer Form und ihres starken Magnetismus anfänglich für Magneteisen hielt, werwarf diese Ansicht, weil er darin kein Eisenoxydul fand, und weil man bis jetzt Magneteisen noch nicht unter den Sublimaten der vesuvischen Fumarolen angetroffen habe. Er warf schliesslich, wie schon v. Kobell, die Frage auf, ob das Eisenoxyd etwa dimorph sei.

Ich habe zunächst die kleinen glänzenden Krystalle dieser Art, welche sich aus den Fumarolen der Ausbruchskegel im Jahre 1855 gebildet haben, sorgfältig untersucht, und sehr überraschende Resultate erhalten. Obwohl gemengt mit Eisenglanz, haben sie doch nur ein spec. Gew. von 4,66, also ein weit geringeres, als Eisenglanz und Magneteisen. In Wasserstoffgas reducirt, verloren sie nur $25\frac{1}{2}$ p. C.; Eisenoxydul enthalten sie nur in sehr kleiner Menge, wohl aber $12\frac{1}{2}$ p. C. *Talkerde;* und als eine Parthie mit Hülfe des Magnets von den rhomboëdrischen Eisenglanzblättchen annährend getrennt worden, fanden sich darin gegen 84 p. C. *Eisenoxyd*, 16 p. C. *Talkerde*, so dass der Sauerstoff beider sich = 4 : 1 verhält. Aber diese Octaëder sind auch früher schon am Vesuv vorgekommen. Ein Eisenglanz aus der K. Sammlung, den ich Hrn. G. Rose verdanke, zeigt sie, neben rhomboëdrischen Krystallen, auf zersetzter röthlicher Lava. Auch diese waren stark magnetisch, und enthielten gleichfalls $84\frac{1}{3}$ p. C. Eisenoxyd und $15\frac{2}{3}$ p. C. Talkerde.

Endlich wurde ein grösseres, aber nicht scharfes, sondern nur in den Conturen erkennbares Octaëder, angeblich aus dem *Fosso di Cancherone* stammend, von Hrn. Ewald mir mitgetheilt. Gleichfalls stark magnetisch, näherte sich dieser Krystall im spec. Gew. (5,235) schon mehr dem Eisenglanz, dessen rhomboëdrische Krystalle auch mit ihm verwachsen waren. Er verlor in Wasserstoffgas $28\frac{3}{4}$ p. C., enthielt aber 6 p. C. *Eisenoxydul*, neben 0,8 p. C. Talkerde.

Hieraus folgt, dass diese Octaëder kein Eisenglanz *sind.* Im Gegentheil bestehen sie aus einer dem Magneteisen gleichen oder analogen Verbindung, welche in ihnen

mit Eisenoxyd gemengt sein muss. Scacchi hätte seine erste Ansicht gewiss nicht verlassen, wenn er den grossen Talkerdegehalt der einen, oder den nicht zu übersehenden Eisenoxydulgehalt der anderen gefunden hätte. Ist es nun zwar richtig, dass gewöhnliches Magneteisen bisher unter den neueren Bildungen des Vesuvs nicht bemerkt wurde, so sind doch die zu seiner Entstehung nöthigen Bedingungen vorhanden; neben Eisenchlorid hat man Eisenchlorür beobachtet, und auch Chlormagnesium fehlt nicht; beide werden in der Hitze durch Wasserdämpfe zersetzt.

Es kann, wie ich glaube, nur zwei Ansichten über die Natur dieser Krystalle geben. Man kann sie als bestehend aus 1 At. Monoxyd ($\dot{M}g$ oder $\dot{F}e$) und 1 At. Eisenoxyd, als Magneteisen oder eine ihm analoge Verbindung, der Spinellgruppe ($\dot{R}\ddot{R}$, regulär krystallisirt) ansehen, welche sich neben Eisenglanz gebildet hat, und die, so weit sie aus $\dot{F}e\ddot{F}e$ bestand, wie bei den Octaëdern aus dem *Fosso di Cancherone*, vielleicht später grossentheils in Eisenoxyd verwandelt wurde.

Allein ich habe gezeigt, dass auch die reinen scharf ausgebildeten Eisenglanzrhomboëder immer Eisenoxydul und Talkerde enthalten; ich habe diese beiden Körper auch, wiewohl in geringer Menge, in den viel weniger magnetischen schönen Eisenglanzkrystallen von Elba gefunden. Ich glaube nicht, dass hier an eine Beimengung von $\dot{R}\ddot{F}e$, oder an eine Umbildung von ursprünglichem Magneteisen in Eisenglanz zu denken ist. Desshalb erkläre ich mich für die Ansicht: das Eisenoxyd ist dimorph, regulär und rhomboëdrisch, und in beiden Formen isomorph mit Eisenoxydul und Talkerde. Es ist diess dieselbe Ansicht, welche ich aus den Untersuchungen der eisenoxydhaltigen Augite und Hornblenden in einer früheren Arbeit (dies. Journ. LXXIII. p. 418.) abgeleitet habe.

LXV.
Ueber das Niob.

Von
H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Die Verbindungen, welche Niob enthalten, scheinen in der Natur verbreiteter zu sein, als die des Tantals, jedoch sind vom Verf. vorzüglich nur die Columbite von Bodenmais in Bayern und von Nordamerika, so wie der Samarskit vom Ural benutzt worden, um die Säuren des Niobs aus ihnen darzustellen.

Während beim Tantal nur eine Oxydationsstufe, welche als Säure auftritt, dargestellt werden konnte, obgleich die Existenz von Oxyden mit weniger Sauerstoff als in der Tantalsäure, nicht bezweifelt werden kann, so fand der Verf. beim Niob zwei Oxydationsstufen, die Säuren sind, welche zwar verschiedene Mengen von Sauerstoff enthalten, aber so viele und so auffallende Aehnlichkeiten zeigen, dass der Verf. nur sehr schwer und spät zu der Ueberzeugung gelangen konnte, dass zwei Oxyde von so ähnlichen Eigenschaften ihrer atomistischen Zusammensetzung nach zu zwei ganz verschiedenen Abtheilungen von Oxyden gehören.

Das Niob wurde im metallischen Zustande auf verschiedene Weise dargestellt. Am besten erhält man es aus den Verbindungen der Niobfluoride mit alkalischen Fluormetallen vermittelst Natrium auf eine ähnliche Weise wie das Tantal.

Das metallische Niob unterscheidet sich in mancher Hinsicht von dem Tantal, mit welchem es die dunkelschwarze Farbe theilt. Es wird aber leichter durch Reagentien als dieses angegriffen.

Kocht man dasselbe nach dem Trocknen mit Chlorwasserstoffsäure, so kann aus der Säure durch Ammoniak *eine* kleine Menge von Unterniobsäure gefällt werden.

Wird indessen das Niob unmittelbar nachdem es dargestellt nach dem Auswaschen im feuchten Zustande mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so findet eine Wasserstoffgas-Entwicklung statt, und es löst sich gänzlich in der Säure auf; die farblose Lösung giebt mit Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag von schwach bräunlicher Farbe, der aber aufs Filtrum gebracht beim Auswaschen sich nach und nach in ein Oxyd von rein weisser Farbe verwandelt.

In Salpetersäure ist das Niob nicht löslich, auch nicht beim Erhitzen. Auch Königswasser scheint weniger davon aufzulösen als Chlorwasserstoffsäure.

Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich das metallische Niob auf. Die Lösung hat eine bräunliche Farbe. Vermischt man sie mit vielem Wasser, so wird sie farblos; wenn man dieselbe aber mit Ammoniak übersättigt, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, der einen starken Stich ins Bräunliche hat.

Durch Schmelzen des Niobs mit saurem schwefelsauren Kali oxydirt sich dasselbe, und nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Unterniobsäure ungelöst zurück.

Fluorwasserstoffsäure erwärmt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit metallischem Niob; beim Erwärmen findet eine Wasserstoffgas-Entwicklung statt, und das Niob löst sich auf. Leichter und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt eine Auflösung durch eine Mengung von Fluorwasserstoffsäure und von Salpetersäure.

Auch durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat wird das metallische Niob nach und nach aufgelöst, indem sich unterniobsaures Kali bildet. Schneller aber geschieht die Umwandlung des Niobs in unterniobsaures Kali, wenn man das metallische Niob mit kohlensaurem Kali mengt und schmilzt.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Niob zeigte ein verschiedenes specifisches Gewicht. Es rührt diess theils davon her, dass es nicht im höchsten Zustand der Reinheit dargestellt werden konnte; theils davon, dass es durch schwächeres oder stärkeres Glühen bei der Bereitung von

verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit erhalten wurde. Bei einem Versuche war dasselbe, aus dem Kalium- und Natriumniobfluorid dargestellt, 6,297. Eine ganz ähnliche Dichtigkeit, nämlich 6,272, zeigte ein metallisches Niob, das aus dem Niobchlorid vermittelst Natrium bereitet worden war. Andere Proben des metallischen Niobs, welche aus dem Kaliumunterniobfluorid erhalten worden waren, hatten das specifische Gewicht 6,300 und sogar 6,674.

Wird das metallische Niob beim Zutritt der Luft geglüht, so oxydirt es sich unter lebhafter Feuererscheinung leichter und schneller, als das metallische Tantal, und verwandelt sich in Unterniobsäure. Wird es der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur zwar noch keine Einwirkung statt; bei einer sehr geringen äussern Erwärmung erglüht aber das Metall im Chlorgas, und es bilden sich gewöhnlich beide Chlorverbindungen des Niobs, das gelbe flüchtigere Niobchlorid und das weisse minder flüchtige voluminöse Unterniobchlorid.

Das metallische Niob lässt sich aus der Unterniobsäure vermittelst Phosphor darstellen, ein Verfahren, das bei der Reduction der Tantalsäure nur sehr unvollkommen gelingt. Aus der reinen Säure indessen vermag Phosphordampf beim Rothglühen die Säure nicht zu reduciren; wohl aber aus dem unterniobsauren Natron. Um dasselbe sicherer von aller Einwirkung von kohlensaurem Natron und daher das Niob rein von Kohle zu erhalten, wurde es als saures unterniobsaures Natron angewendet. Das Salz wurde zum Rothglühen gebracht, und sodann Phosphordampf vermittelst eines Stromes von trocknem Wasserstoffgas darüber geleitet. Schon durch die erste Einwirkung des Phosphors wurde das Salz schwarz, und erhielt sodann eine intensiv schwarze Farbe, die es auch beim Erkalten behielt. Die Masse wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, das pyrophosphorsaures Natron auflöste, und metallisches Niob ungelöst zurückliess, das durch etwas unzersetztes Salz, aber nicht durch phosphorsaures Natron oder durch Phosphor, (oder nur durch eine kaum *wahrnehm*bare Spur desselben) verunreinigt war. Dieses

Niob ist von grösserer Dichtigkeit; beim Glühen an der Luft oxydirt es sich langsam, und es findet dabei nur ein schwaches Erglühen statt. Nur durch stundenlanges Glühen an der Luft kann man endlich eine vollständige Oxydation bewirken.

LXVI.
Ueber das Niobchlorid.

Von

H. Rose,

(Aus den Ber. der Berl. Akademie.)

Während nicht mehr als eine Chlorverbindung des Tantals dargestellt werden kann, giebt das Niob zwei Chloride, welche wie die aus ihnen dargestellten metallischen Säuren sich nicht wie Chloride und Oxyde eines und desselben Radicals zu erkennen geben, sondern sich mehr wie Verbindungen zweier Metalle verhalten. Das eine Chlorid ist gelb und leichter flüchtig als das andere, das von weisser Farbe ist. Es gelang indessen dem Verf., unter bestimmten Umständen, das eine oder das andere Chlorid aus einer und derselben Säure zu erhalten.

Der Verf. nannte früher die Säure, welche aus dem leichter flüchtigen gelben Chloride vermittelst Wasser erzeugt wird, Pelopsäure, und die, welche aus dem minder flüchtigen weissen Chloride dargestellt werden kann, Niobsäure. Diese Namen sind von ihm jetzt so umgeändert worden, dass er die Säure aus dem gelben Chloride, welche mehr Sauerstoff enthält, *Niobsäure*, und die aus dem weissen Chlorid, *Unterniobsäure* benennt. Nur letztere ist bis jetzt in den in der Natur vorgekommenen niobhaltigen Mineralien gefunden worden.

Das gelbe Chlorid des Niobs hat Aehnlichkeit mit dem Tantalchlorid; seine Farbe ist jedoch etwas reiner und tiefer gelb. Es erzeugt sich durch Behandlung eines Ge-

menges aus Kohle und einer Säure des Niobs mit Chlorgas bei einer etwas niedrigeren Temperatur als das Tantalchlorid und ist etwas flüchtiger als dieses.

Die Untersuchung des Niobchlorids ist bei weitem schwieriger als die des Tantalchlorids, und kann nicht ganz genaue Resultate geben. Denn wenn es durch Wasser zersetzt wird, so bleibt eine geringe Menge der Niobsäure in der zugleich entstandenen Chlorwasserstoffsäure gelöst, und kann aus dieser Lösung nicht vollständig wie die Tantalsäure durch Ammoniak gefällt werden. Die Resultate der Analysen, welche in der Abhandlung ausführlich beschrieben sind, stimmen desshalb nicht gut mit einander überein, so dass sie kaum einer Bestimmung des Atomgewichts des Niobs zum Grunde gelegt werden können. Das Mittel aus mehreren Analysen des Niobchlorids giebt folgende Zusammensetzung:

Niob	40,77
Chlor	59,23
	100,00

Die der Niobsäure ist daher:

Niob	75,32
Sauerstoff	24,68
	100,00

Da die Niobsäure in ihren Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit der Tantalsäure hat, so muss man in beiden dieselbe atomistische Zusammensetzung annehmen. Ist dieselbe aber NbO_2, so ist das Atomgewicht des Niobs gegen Sauerstoff **610,37** oder gegen Wasserstoff **48,82**. Das der Niobsäure ist dann **810,37** und das des Niobchlorids **1496,93**.

Das Niobchlorid enthält, wenn es mit Sorgfalt bereitet worden ist, keine Spur von Sauerstoff. Es erzeugt sich desshalb auch kein Schwefelniob, wenn das Niobchlorid in Schwefelkohlenstoffdampf sublimirt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas auf; die Lösung trübt sich durchs Kochen und bildet beim Erkalten eine Gallerte. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Niobchlorid auf. Auch von einer Lösung von Kalihydrat wird es grösstentheils beim Erhitzen gelöst. Mit Alkohol bildet es eine klare Lösung,

die, der Destillation unterworfen, nach Verflüchtigung von Alkohol, Chlorwasserstoffsäure und von Chloräthyl, eine dicke syrupartige Flüssigkeit zurücklässt, welche aus niobsaurem Aethyloxyd besteht.

Fügt man zu der chlorwasserstoffsauren Lösung des Niobchlorids Wasser hinzu, und dann metallisches Zink, so erhält man eine schöne blaue Farbe, welche noch schöner wird, wenn man Schwefelsäure angewandt hat.

LXVII.

Ueber die Chloride des Schwefels.

Die Widersprüche, welche bis heute noch über die Constitution des sogenannten Einfach-Chlorschwefels herrschen, und die Absicht, das Verhalten der beiden Chloride des Schwefels gegen organische Verbindungen zu studiren, veranlassten L. Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 291) zu neuen Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften jener Verbindungen, und haben ihn zu andern Ansichten über die Constitution derselben geführt.

Die constante Zusammensetzung des Halbchlorschwefels mit 47,5 p. C. Schwefelgehalt und dessen unveränderter Siedepunkt von 138—139° C. sind unzweifelhafte Merkmale für die Homogenität dieser Verbindung S_2Cl oder S_4Cl_2. Aber trotz der Angaben Dumas' und Marchand's ist die angebliche Verbindung SCl nach des Verf. Versuchen ein Gemenge, wie diess auch schon H. Rose angedeutet hatte. Denn die vermeintliche Krystallisation des Einfach-Chlorschwefels, die nach Millon auch Marchand (s. dies. Journ. XXII, 507) erhalten hatte, ist nichts anders als das Oxychlorid, welches sich bildet, wenn feuchtes Chlor auf Halbchlorschwefel einwirkt, und welches Millon anfangs für den Einfach-Chlorschwefel hielt, später aber aus $S_2Cl_2O_3$ zusammengesetzt fand. Da nun diese Formel 25,2 *p. C. Schwefel* verlangt und Marchand in den Krys-

tallen 30,9 p. C. fand, d. i. sehr nahe die Menge, welche in der Verbindung SCl enthalten sein muss, so hat wahrscheinlich Marchand ein mit Chlorschwefel verunreinigtes Oxychlorid untersucht. So wenig wie Millon konnte der Verf. durch Einwirkung *ganz trocknen* Chlors auf Halbchlorschwefel eine krystallisirte Verbindung gewinnen, selbst wenn die Temperatur auf -14^0 erhalten wurde, aber sogleich bildeten sich Krystalle, wenn das Gefäss mit der Luft in Berührung kam. Die braune Flüssigkeit, welcher Dumas den constanten Siedepunkt von 64^0 und die Formel SCl zutheilt, verhält sich indessen nach dem Verf. anders. Sie besitzt weder bei 64^0, noch wie Marchand behauptet, bei 78^0 einen constanten Kochpunkt, sondern ist ein Gemenge von Halbchlorschwefel mit einer höheren nicht isolirbaren Chlorverbindung des Schwefels, die beim Erwärmen in freies Chlor und Halbchlorschwefel zerfällt. Nach Dumas' Bestimmung der Dampfdichte für den angeblichen ClS = 3,67 könnte man auch annehmen, dass die Substanz aus einem Gemenge von 1 Vol. Halbchlorschwefeldampf und 1 Vol. Chlorgas, auf 2 Vol. berechnet $\frac{4,6728 + 2,4543}{2} = 3,5635$ bestände. Indessen das Verhalten dieser Substanz gegen Salze und Alkohole macht die erstere Ansicht wahrscheinlicher. Dass sie aber jedenfalls ein Gemenge sei, zeigten des Verf. Versuche. Wenn nämlich der bei 0^0 mit Chlor gesättigte Chlorschwefel aus der Kältemischung genommen und in völlig gegen Feuchtigkeit geschütztem Apparat destillirt wird, so entwickelt sich bis $+20^0$ ein dunkles Gas, welches mit Wasser geschüttelt in Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und Chlorgas zerfällt, und bei weiterem Erwärmen steigt der Siedepunkt ununterbrochen bis 138—139°. Nimmt man Antheile des Destillats zwischen 20—30°, 45—70°, 70—80°, und erhitzt jeden für sich, so erhält man aus den beiden letzteren kleine Mengen Flüssigkeit von 20—30° Siedepunkt und diese geben im Anfange wieder ein Gas, welches mit Wasser in Schwefel, Chlor und Schwefelsäure zerfällt. *Eben so* wie bei der Destillation verhält sich der braune *Chlorschwefel* beim Durchleiten eines trocknen Luftstromes

und allmählichem Erhitzen bis 100°, ohne dass er je ins Kochen kommt. Er wird allmählich immer heller und bekommt alle Eigenschaften des Halbchlorschwefels.

Die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf essigsaures und benzoësaures Natron fand der Verf. übereinstimmend mit Heintz, nur erhielt er nicht aus dem essigsauren Salz die gelbliche schwefelhaltige Substanz, welche Heintz für Schwefelacetyl hält. Dagegen war das durch die Einwirkung auf das benzoësaure Natron erhaltene Chlorbenzoyl mit einer schwefelhaltigen Substanz verunreinigt, aber in sehr geringer nicht abscheidbarer Menge.

Auch bei der Einwirkung des Halbchlorschwefels auf benzoësaures Natron bildeten sich dieselben Produkte, aber die Menge des entstehenden schwefelsauren Natrons war viel geringer und der Verf. glaubte sie ganz vermeiden zu können durch Mässigung der Einwirkung der Substanzen. Er löste daher den Halbchlorschwefel zuvor in Schwefelkohlenstoff und trug in das abgekühlte Gemenge das benzoësaure Natron in kleinen Portionen ein. Dadurch blieb bei der späteren Destillation in der That fast nur Chlornatrium, mit Schwefel gemengt, im Rückstand, es entwich schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Halbchlorschwefel und bei 196° ein Chlorbenzoyl, welches gelb gefärbt und stärker als früher mit der schwefelhaltigen Substanz verunreinigt war.

Trocknes Benzoësäurehydrat löst sich bei 20—30° in Halbchlorschwefel und beim stärkern Erwärmen entweicht Salzsäuregas und schweflige Säure, später das überschüssige Schwefelchlorür und bei 196° das gelbe Chlorbenzoyl, noch reicher an der Schwefelverbindung als früher. — Brauner Chlorschwefel wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzoësäure; mässigt man die Einwirkung, so hört die Gasentwickelung auf, wenn die braune Farbe verschwunden, und die des Halbchlorschwefels eingetreten ist. Bei weiterem Erwärmen tritt dann dieselbe Reaction ein wie beim Halbchlorschwefel. Der Verf. vermuthet daher, dass der braune Chlorschwefel zuerst in S_2Cl_4 und S_4Cl_2 gespalten wird, und dass dann S_2Cl_4 so wirkt: $(C_{14}H_6O_4)_2 + S_2Cl_4 = HCl, S_2O_4$ und $C_{14}H_5O_2Cl$. Ob diess aber wirklich

der Fall sei, lässt sich durch den Versuch nicht entscheiden, da eine Trennung der Produkte durch Auflösungsmittel, wie Benzin oder Schwefelkohlenstoff wegen gleicher Löslichkeit nicht ausführbar ist und eben so wenig durch Abdestilliren, da beim Erwärmen der Halbchlorschwefel auf die andern Substanzen zersetzend einwirkt. Wenn auf 3 Atome S_2Cl_2 nur 1 Atom $C_{14}H_6O_4$ genommen wird, in der Absicht, nur das der schwefligen Säure entsprechende leicht zersetzbare Chlorid S_2Cl_4 zur Wirkung kommen zu lassen, so verschwindet die braune Farbe des Einfach-Chlorschwefels nicht völlig und man erhält bei nochmaliger Destillation ein nach einfacher Rectification ganz farbloses Chlorbenzoyl, frei von der Schwefelverbindung. Letztere ist also augenscheinlich das Resultat der Einwirkung des Halbchlorschwefels auf Benzoësäure.

Nimmt man auch das Auftreten der schwefligen Säure als secundäre Reaction an, so muss man unter den Produkten auch das von Schiff mit dem Namen Thionylchlorid belegte Oxychlorid (s. dies. Journ. LXXI, 283) erwarten SOCl oder $S_2O_2Cl_2$. Der Verf. analysirte daher einen Theil der bei 78—83° destillirten Flüssigkeit, indem er sie mit kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd glühte, Chlor und Schwefelsäure bestimmte und den Verlust als Sauerstoff berechnend dem Chlorthionyl zutheilte. Darnach enthielt das Destillat 73,67 Chlorschwefel und 26,33 Chlorthionyl.

Wenn schwefelsaures Bleioxyd mit einem der beiden Chlorschwefel im Ueberschuss in sehr dickwandigen Röhren bis 160° erhitzt und das Produkt der Einwirkung nach Abdunsten der schwefligen Säure destillirt wird, so erhält man unter 100° eine rothe Flüssigkeit, die sich durch die Analyse als Gemenge von 27,44 Halbchlorschwefel und 72,56 Chlorsulphuryl (SO_2Cl oder $S_2O_4Cl_2$) auswies; jenseits 100° nur Halbchlorschwefel. — Am zweckmässigsten wählt man zur Darstellung des Chlorsulphuryls den Halbchlorschwefel, weil sich das bei 73° siedende Chlorsulphuryl am *leichtesten* von dem überschüssigen Chlorschwefel durch *Destillation* abscheiden lässt.

Das Verhalten gegen die schwefelsauren Salze zeigt, dass der sogenannte Einfach-Chlorschwefel kräftig einwirkt, indem Halbchlorschwefel entsteht, und dass die oben beschriebenen Reactionen ihre befriedigende Erklärung finden durch die Annahme, dass im braunen Schwefelchlorid die Stufe S_2Cl_4 mit enthalten sei. Denn nimmt man an, der Einfach-Chlorschwefel zerfalle erst bei seiner Einwirkung auf andere Stoffe in Halbchlorschwefel und Chlorgas, der Halbchlorschwefel trete in Wechselwirkung mit dem angewandten Salz etc. und der hierbei abgeschiedene Schwefel vereinige sich mit dem Chlorgas zu Halbchlorschwefel u. s. w., so ist es doch auffallend, dass bei der stürmischen Einwirkung des Einfach-Chlorschwefels nie eine Spur Chlorgas mit übergerissen wird, dass das mit dem Gas geschüttelte Wasser keine Spur Schwefelsäure enthält, und dass bei der Einwirkung auf gewisse Körper keine Substitutionsprodukte des Chlors entstehen. Das letztere hat der Verf. durch die Einwirkung auf Alkohol dargethan.

In einem Apparat, über dessen Construction wir auf das Original verweisen, wurde zweimal über Aetzkalk rectificirter absoluter Alkohol (46 Th.) in bei $+6$—8^0 völlig mit Chlor gesättigten Chlorschwefel (309 Th.), der in einer Kältemischung stand, eingetröpfelt. Die röthlichgelbe Flüssigkeit, aus welcher während dieser Zeit viel Chlorwasserstoff, ein wenig schweflige Säure, aber keine Schwefelsäure entwichen waren, wurde allmählich steigender Wärme ausgesetzt. Sogleich entwickelte sich wieder Chlorwasserstoff und diess dauerte bis zu $+20^0$. Die nun hellgelbe Flüssigkeit gelangte erst bei 139^0 zu einem constanten Siedepunkt. Das Destillat unter 100^0 enthielt noch viel Halbchlorschwefel und lieferte bei der Rectification bis 50^0 sehr reichlich Chloräthyl mit etwas Chlorthionyl und Halbchlorschwefel und zwischen 50—100^0 Chlorthionyl nebst Halbchlorschwefel. Das Auftreten von schwefliger Säure und der Rückstand von Schwefel in der Retorte beweisen secundäre Reaction, während nur Chlorwasserstoff, Chloräthyl und Chlorthionyl sich hätten bilden sollen, vorausgesetzt nämlich, der Einfach-Chlorschwefel hätte sich in

SCl_2 und S_2Cl zerlegt und es hätte nur die Verbindung SCl_2 auf den Alkohol gewirkt.

Wurde Alkohol mit Halbchlorschwefel im Ueberschuss destillirt, so gab das Uebergegangene bei der Rectification bis 45° Chloräthyl nebst etwas Chlorthionyl und Halbchlorschwefel, bei 60—90° Chlorthionyl und Halbchlorschwefel, zwischen 100—140° Halbchlorschwefel und bei 160° schwefligsaures Aethyloxyd, während viel Chlorwasserstoff und schweflige Säure während der Mischung sich entwickelten und Schwefel am Ende der Destillation im Rückstand blieb.

Wird Halbchlorschwefel mit Alkohol im Ueberschuss zusammengebracht, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, es scheidet sich viel weicher und noch chlorhaltiger Schwefel ab und Ströme von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure entwickeln sich. Destillirt man die obere Schicht der Flüssigkeit für sich, so erhält man bis 40° wesentlich Chloräthyl, bis 80° Alkohol, Chlorwasserstoff, schweflige Säure und Mercaptan, dessen Verbindung mit Quecksilberoxyd dargestellt wurde. Zwischen 80° und 160° stieg der Siedepunkt sehr schnell und bei 160° ging schwefligsaures Aethyloxyd über.

Die Zersetzungen, welche der sogenannte Einfach-Chlorschwefel mit Salzen und dergleichen erleidet, lassen sich unter der Veraussetzung, dass derselbe aus S_4Cl_2 und S_2Cl_4 bestehe, nach dem bisher Angeführten so veranschaulichen

$$S_2Cl_4 \text{ u. } \dot{R}C_{14}H_5O_3 = RCl, \underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Chlorbenzoyl.}} \text{ u. } \underbrace{S_2O_2Cl_2}_{\text{Chlorthionyl.}} \text{ (auf Benzoate).}$$

Durch secundäre Reaction tritt dann schweflige Säure oder auch schwefelsaures Salz auf:

$$S_2Cl_4 \text{ u. } 2.C_{14}H_6O_4 = 2.C_{14}H_5O_2\dot{Cl}, 2HCl \text{ u. } S_2O_4 \text{ (auf Säuren)}$$

$$S_2Cl_4 \text{ u. } \dot{R}_2S_2O_6 = 2RCl, S_2O_2Cl_2 \text{ u. } S_2O_4 \text{ (auf Sulphate)}$$

$$\left.\begin{array}{l} S_2Cl_4 \text{ und } C_4H_6O_2 = C_4H_5Cl, HCl \text{ und } S_2O_2Cl \\ S_2O_2Cl \text{ und } C_4H_6O_2 = C_4H_5Cl, HCl \text{ und } S_2O_4 \text{ (auf Alkohol.)} \end{array}\right.$$

Die Zersetzungen des Halbchlorschwefels sind denen des Einfach-Chlorschwefels ähnlich, nur wird stets Schwefel

abgeschieden und beim Alkohol entsteht schwefligsaures Aethyl.

$$\left.\begin{array}{l}2.(S_4Cl_2)\text{ u. }2.(\dot{R}C_{14}H_5O_3)=2.(C_{14}H_5O_2S),2RS\text{ u. }2.(S_2O_2Cl_2);\\ 2(S_2O_2Cl_2)\text{ u. }[2(C_{14}H_5O_2S)+2RS]=2.C_{14}H_5O_2Cl,2RCl,S_2O_4\end{array}\right\}$$

und S_6.

$$S_4Cl_2 \text{ und } C_4H_6O_2 = \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Mercaptan.}} \text{ und } S_2O_2Cl_2;$$

das Chlorthionyl zersetzt aber sogleich das Mercaptan und es bilden sich folgende Produkte:

$$3.(S_2O_2Cl_2) \text{ und } 4.C_4H_6S_2 = 2.C_4H_5Cl, 2.(C_4H_5O\ddot{S}), 4HCl \text{ und } 12S.$$

Die Einwirkung des Chlorthionyls auf überschüssigen Alkohol ist diese:

$$S_2O_2Cl_2 \text{ und } 2.C_4H_6O_2 = C_4H_5Cl, \underbrace{C_4H_5O\ddot{S}+\dot{H}\ddot{S}}_{\text{Acthylschweflige Säure.}} \text{ und } HCl.$$

Die Zersetzung des Halbchlorschwefels durch Wasser in unterschweflige oder Pentathionsäure ist eine secundäre Erscheinung, insofern zuerst Chlorthionyl oder schweflige Säure und Schwefelwasserstoff und aus den letztern beiden hernach Schwefel und unterschweflige oder Pentathionsäure entstehen: S_4Cl_2 und $4\dot{H}=2HCl,2HS$ und S_2O_4; S_2O_4 und $2HS=S_2O_2,2\dot{H}$ und 2S.

Die stete Bildung von schwefelhaltigen Körpern und die Abscheidung von Schwefel bei der Zersetzung des Halbchlorschwefels hat den Verf. zu der Ansicht geführt, dass dieser Chlorschwefel eine dem Phosphorsulphochlorid PS_2Cl_3 analoge Verbindung sei und sich desshalb auch analog wie dieses müsse darstellen lassen. In Bezug darauf hat derselbe folgende Versuche angestellt, welche darthun sollen, dass der Halbchlorschwefel das Chlorid eines Radicals sei, welches aus S_2S_2 bestehe, so wie das Chlorthionyl das Chlorid des Radicals S_2O_2 sei. Demnach würde der Halbchlorschwefel Sulphochlorthionyl zu nennen sein.

Die Darstellung des Phosphorsulphochlorids gelingt am sichersten, wenn 14 Th. (= 5 Atome) Phosphoroxy-*chlorid mit 30 Th.* (22 Th. = 1 Atom) Phosphorsuper-

sulphid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt werden. Die gelbe Flüssigkeit, in welcher sich eigenthümlich gestaltete Schwefelkrystalle ausschieden, von der glasigen Phospoorsäure abgegossen, beginnt bei 120° zu sieden und destillirt bei 125° grösstentheils über, zuletzt steigt der Siedepunkt bis 130° und im Gefäss bleibt Schwefel zurück. Die farblose Flüssigkeit, welche übergegangen ist, besteht aus reinem *Phosphorsulphochlorid* PS_2Cl_3, in 100 Th.:

		Berechnet.
Cl	63,31	62,85
P	17,88	18,29
S	18,69	18,88

Um auf Phosphorsupersulphid Chlorthionyl einwirken zu lassen, musste letzteres zuvor rein gewonnen werden. Der Verf. schlägt als sichersten Weg folgenden vor: schwefligsaurer Kalk (der sich am leichtesten wasserfrei erhalten lässt) wird mit Ueberschuss von Phosphoroxychlorid (wenigstens gleiche Atome beider) bei 150° erhalten und dann die Flüssigkeit durch Destillation fractionirt. Bei 80° geht das Chlorthionyl über. Alle andern Methoden, die man wohl zur Gewinnung von Chlorthionyl geeignet halten möchte, geben negatives Resultat.

Etwas weniger als 1 Atom Phosphorsupersulphid und 5 At. Chlorthionyl, längere Zeit bei 150° erhalten, gaben eine mit Schwefelkrystallen und einer flockigen Substanz angefüllte gelbe Flüssigkeit, die bei 80° zu sieden begann, wobei das überschüssige Chlorthionyl wegging. Der Siedepunkt stieg schnell bis 138° und nun ging reiner Halbchlorschwefel über. In den Röhren und dem Destillationsgefäss blieben Schwefel und Phosphorsäure zurück.

Der Verf. hofft, analoge Verbindungen auch mit den Chloriden organischer Radicale darstellen zu können.

LXVIII.

Ueber die Anwendung der unterschwefligsauren Salze in der Analyse, sowie insbesondere zur Trennung der Thonerde von dem Eisenoxyd.

Von

G. Chancel.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 21.) p. 987.)

Die unterschwefligsauren Alkalien geben mit mehreren Salzen sehr bestimmte Reactionen, die bis jetzt wenig studirt wurden, obwohl sie sehr nützlich für die Analyse sind. Ich habe mich mit einigen dieser Reactionen in der neuern Zeit beschäftigt, meine Arbeit ist aber noch nicht weit genug vorgerückt, wesshalb ich in Gegenwärtigem nur eine einfache und genaue Methode zur Trennung des Eisens vom Aluminium beschreiben werde.

Die neue Methode gründet sich auf folgende Reactionen:

Wenn man zu einer Eisenoxydlösung (Sulfat oder Chlorid) unterschwefligsaures Natron in Ueberschuss setzt, so nimmt die Flüssigkeit eine violette Farbe von ausserordentlicher Intensität an; die Farbe ist selbst noch bei einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ p. Mille sichtbar. Diese Färbung ist aber sehr vorübergehend, sie verschwindet nach einigen Augenblicken vollständig und alles Eisen ist in der klaren und farblosen Flüssigkeit im Zustand des Oxyduls entweder als tetrathionsaures Salz oder unterschwefligsaures Doppelsalz vorhanden. Diese Erscheinung ist schon von Fordos und Gélis beobachtet worden, sie haben gleichfalls gefunden, dass sich dabei keine Schwefelsäure, sondern nur Tetrathionsäure, S_4O_5, bildet.

Bei einem Eisenoxydulsalz und überschüssigem unterschwefligsauren Natron bleibt alles Eisen als Eisenoxydul-Natron-Doppelsalz in der Flüssigkeit.

Da das Eisen unter diesen Umständen kein Bestreben zeigt, sich zu schwefeln, so conserviren sich diese Flüssigkeiten sehr gut und können filtrirt, verdampft etc. werden.

Die sehr schwachen Basen, wie Thonerde und Chromoxyd, bilden mit der unterschwefligen Säure ausserordentlich unbeständige Verbindungen, wenn solche überhaupt nur existiren. Wenn man z. B. überschüssiges unterschwefligsaures Natron zu einer möglichst neutralen Thonerdelösung, etwa zu Alaun, bringt, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte völlig klar, trübt sich aber bei 60—65° unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ausfällung eines Gemenges aus Thonerde und freigewordenem Schwefel:

$$Al_2O_3, 3SO_3 + 3(NaO, S_2O_2) = Al_2O_3 + 3S + 3SO_2 + 3(NaO, SO_3).$$

Die Salze der Thonerde, so wie die des Chroms treten also ihre Säure an das unterschwefligsaure Alkali ab, und dieses zersetzt sich alsdann wie durch eine freie Säure.

Die Concentration der Flüssigkeit ist nicht ohne Einfluss auf die Fällung der Thonerde; damit sie vollständig eintrete, ist es nöthig, eine genügend verdünnte Lösung anzuwenden, die höchstens etwa 2 Grm. Alaun in 100 C. C. enthält und die Flüssigkeit so lange sieden zu lassen, bis sie nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Der Niederschlag enthält alsdann alle Thonerde; wenn er nach dem Waschen und Trocknen allmählich bis zum Rothglühen erhitzt wird, so entweicht der Schwefel und die Thonerde bleibt in Form einer pulvrigen, undurchsichtigen und sehr schön weissen Masse zurück.

Besonders vortheilhaft ist es, dass die Thonerde sich in sehr compactem, nicht gelatinösem Zustand rasch abscheidet; sie ist desshalb leicht auf einem Filter zu sammeln, und nimmt trotz des beigemengten Schwefels kaum ein Sechstel des Raumes ein, den die durch Ammoniak gefällte ausfüllen würde, auch ist sie durch ein kurzes Auswaschen mit kochendem Wasser von den beigemengten löslichen Verbindungen leicht zu befreien.

Um nun die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde selbst auszuführen, löst man beide in Salzsäure oder Schwefelsäure, sättigt, wenn es nöthig ist, fast alle freie

Säure mit kohlensaurem Natron und fügt so viel Wasser zu, dass die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Decigrm. Thonerde in 50 C. C. Flüssigkeit enthält. Zu dieser Flüssigkeit welche kalt sein muss, fügt man einen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron und wartet bis sie vollständig entfärbt ist. Diese Vorsichtsmaassregeln sind nöthig. Setzt man das unterschwefligsaure Salz der warmen Lösung zu, so kann sich mit der ausfallenden Thonerde auch etwas Eisenoxyd, das noch nicht vollständig reducirt war, ausscheiden. Bei Anwendung warmer Flüssigkeiten muss man etwas schweflige Säure zusetzen, um das Eisen in Oxydul zu verwandeln.

Um nun die Thonerde vollständig auszufällen, erwärmt man die mit unterschwefligsaurem Natron versetzte Lösung und erhält sie so lange im Sieden, bis sie keine schweflige Säure mehr entwickelt. Die Lösung, welche ganz farblos ist, enthält alles Eisen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit kochendem Wasser aus, was sehr rasch und mit wenig Wasser gelingt. Darauf trocknet man denselben und erhitzt das Filter sammt Niederschlag in einem Porcellantiegel anfangs nur so stark, dass sich der Schwefel verflüchtigt, dann bei abgenommenen Deckel, bis das Filter eingeäschert ist und wiegt nach dem Erkalten. Die so dargestellte Thonerde ist stets vollkommen weiss.

Die Bestimmung des Eisens ist nicht schwierig. Man verdampft das Filtrat und setzt, wenn es auf ein kleines Volum reducirt ist, überschüssige Salzsäure zu, erwärmt dann wieder, ohne bis zur Siedehitze zu gehen und streut von Zeit zu Zeit etwas chlorsaures Kali ein. Hat sich der Schwefel mit schön gelber Farbe und in zusammengeballten Massen abgeschieden, so verdünnt man mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und fällt das Eisenoxyd durch Ammoniak.

Ich habe nach dieser Methode die verschiedensten Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd untersucht und stets gute Resultate erhalten, sie scheint mir desshalb in allen Fällen ausführbar zu sein, um so mehr als das unterschwefligsaure Natron leicht in einem Zustande grosser Reinheit im Handel zu haben ist.

LXIX.
Ueber die Zuckersäure.

In der Sitzung der Berl. Akad. vom 22. Juli berichtete Herr H. Rose über eine Arbeit des Herrn Heintz über *neue Verbindungen der Zuckersäure* und eine Methode, diese Säure in möglichst grosser Menge aus einer gegebenen Quantität Zucker zu erhalten. Letztere besteht in einer nur geringen Modification der schon früher von Herrn Heintz beschriebenen Methode. Zwei Theile Zucker werden in einer geräumigen Schale mit 7 Theilen roher Salpetersäure vom spec. Gew. 1,27 gemischt und bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt. Dann nimmt man die Schale sogleich vom Feuer. Die Temperatur erhöht sich durch die Energie der Einwirkung der Salpetersäure bis etwa 90° C. Hat sie sich bis auf 60° C. erniedrigt, so setzt man die Schale über eine Lampe und erhält so lange die Temperatur von 60° C., bis die bis dahin stets hellgelbe Flüssigkeit sich bräunt. Dann ist die Salpetersäure fast bis auf die letzte Spur zersetzt. Die erhaltene Masse wird mit wenig Wasser verdünnt, die etwa ausgeschiedene Oxalsäure abgepresst, die abgeschiedene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali schwach übersättigt, und mit so viel Essigsäure versetzt, dass sie stark nach dieser Säure riecht. So lässt man sie noch mehrere Wochen oder Monate stehen. Das abgeschiedene unreine saure zuckersaure Kali wird abgepresst und mehrmals unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen krystallisirt durch Abdampfen noch mehr des Salzes heraus. Zuletzt aber schiesst ein Gemisch von saurem oxalsauren und saurem zuckersauren Kali an. Um daraus letzteres zu gewinnen, wird die Mischung in Essigsäure enthaltendem Wasser heiss gelöst und mit überschüssiger essigsaurer Kalkerde gemischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die filtrirte Flüssigkeit enthält dann keine Oxalsäure mehr. Sie wird im Wasserbade eingedunstet und gegen das Ende mit Ammoniak übersättigt. Dadurch schlägt sich die zuckersaure Kalkerde nieder. Sie wird abfiltrirt und mit

wenig Wasser gewaschen. Durch Kochen mit kohlensaurem Kali entsteht dann kohlensaurer Kalk, der von dem neutralen zuckersauren Kali, das in der Lösung bleibt, durch Filtration geschieden wird. Das Filtrat giebt auf Essigsäurezusatz eine Krystallisation von saurem zuckersauren Kali, das durch Umkrystallisiren mit Beihülfe von Thierkohle gereinigt werden kann. Auf diese Weise hat Herr Heintz aus 3 Pfund Zucker 10½ Loth, also fast 11 p. C. des angewendeten Zuckers an saurem zuckersauren Kali erhalten.

Herrn Heintz war es früher nicht gelungen, einen Zuckersäureäther darzustellen, weil er vorausgesetzt hatte, dass derselbe, wie alle bis dahin bekannten Aetherarten in Wasser nicht, oder doch nur wenig löslich sein könne. Seitdem sind aber in Wasser leicht lösliche Aetherarten bekannt geworden. Desshalb hat Herr Heintz die Versuche einen solchen Aether darzustellen wieder aufgenommen, und konnte sich bald von der Existenz eines solchen überzeugen. Leitet man nämlich durch eine Auflösung der Zuckersäure in absolutem Alkohol salzsaures Gas, neutralisirt die Flüssigkeit mit einem kohlensauren Salz und mischt sie mit Aether, so bleibt nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung eine syrupartige, bitter schmeckende, aber selbst dann sauer reagirende Substanz zurück, wenn die Verdampfung bei niederer Temperatur, ja selbst meist, wenn sie über Schwefelsäure im leeren Raume geschieht. Die Masse ist ferner nicht ganz klar in Wasser löslich. Löst man sie in Wasser, filtrirt das Unlösliche ab, und dampft das Filtrat unter der Luftpumpe ein, so reagirt der Rückstand stärker sauer, und löst sich wieder nicht vollkommen in Wasser. Es ist nicht möglich, auf diese Weise einen reinen Zuckersäureäther zu gewinnen. Das im Wasser nicht Lösliche ist eine sehr leicht schmelzbare Substanz. Es kann daraus eine schön krystallisirbare, in Wasser nicht lösliche Substanz abgeschieden werden, die ohne Zersetzung flüchtig ist, die aber Herr Heintz, weil er davon trotz der vielen angestellten Versuche eine nur sehr kleine Quantität erhielt, nicht näher untersuchen konnte. Bei einem Versuche, bei welchem die Salzsäure

mit kohlensaurem Kalk abgestumpft worden war, die filtrirte Flüssigkeit durch Verdunsten bei sehr gelinder Wärme zu concentriren, schieden sich kleine Krystalle aus, welche Herr Heintz als eine Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium erkannte. Man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man zuckersaure Kalkerde in absolutem Alkohol vertheilt und salzsaures Gas durch die Mischung leitet. Die Verbindung scheidet sich in Form weisser Krystallchen aus. Um sie zu reinigen, presst man sie ab, vertheilt sie noch einmal in absolutem Alkohol und presst sie nochmals stark ab. Dann kann man sie über Schwefelsäure und Kalk unter der Luftpumpe trocknen. Sie löst sich im Wasser leicht auf, und wenn man diese Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, so krystallisirt die Verbindung in schönen, luftbeständigen Krystallen bis auf den letzten Tropfen. In zu viel Wasser und namentlich in heissem Wasser, darf man sie jedoch nicht lösen, wenn man nicht Gefahr laufen will, dass sie sich zersetzt. Es entsteht dann Alkohol, Zuckersäure und Chlorcalcium. In Alkohol ist diese Verbindung schwer, in Aether nicht löslich. Bringt man kleine Krystalle derselben vorsichtig auf Wasser, so lösen sie sich, indem sie heftig nach allen Seiten auf der Oberfläche des Wassers hin- und herfahren. Die Form der Krystalle ist eine rhombische Säule, deren Winkel etwas grösser als 60^0 zu sein scheint, auf deren scharfe Kante eine schiefe Endfläche unter $95 - 100^0$ aufgesetzt ist, deren Vorherrschen die Krystalle tafelartig erscheinen lässt. Die Analyse derselben hat ergeben, dass sie nach der Formel $C_{20}H_{18}O_{16}$ CaCl zusammengesetzt sind, dass sie also die Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers darstellen. Diese Verbindung ist der des Milchsäureäthers mit dem Chlorcalcium ganz analog, welche von Strecker entdeckt worden ist. Beide Säuren sind sehr reich an Sauerstoff. In der Erwartung, andere sauerstoffreiche organische Säuren möchten ähnliche Verbindungen geben, hat Herr Heintz Weinsteinsäure, Apfelsäure und Citronensäure mit Kalk und absolutem Alkohol gemischt und Chlorwasserstoffgas durch geleitet, aber keine Abscheidung von Krystallen

beobachtet. Die Aetherarten dieser Säuren verbinden sich also nicht mit Chlorcalcium, wenigstens nicht zu einer in Alkohol schwer löslichen Verbindung.

Die Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers hat Herr Heintz benutzt, um letzteren rein darzustellen. Zu dem Ende löst man sie in möglichst wenig Wasser, fügt etwas Alkohol hinzu und mischt nun eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron hinzu. Die Mischung wird unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure möglichst schnell verdunstet, der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst und nun viel Aether hinzugesetzt. Die abfiltrirte Lösung wird dann unter der Glocke der Luftpumpe wieder möglichst schnell verdunstet. Es bleibt eine vollkommen farblose, dicke, syrupartige Flüssigkeit, die, wenn sie möglichst von allem Wasser, Alkohol und Aether frei ist, krystallinisch gesteht. Da wo sie in dünner Schicht die Oberfläche des Gefässes überzieht, bildet sie oft sehr lange, concentrisch gruppirte Nadeln, die dem Wawellit ausserordentlich ähnlich sind. Deutliche Krystalle zu erhalten gelang Herrn Heintz nicht. Der Geschmack des Zuckersäureäthers ist bitter. Erhitzt man ihn, so schmilzt er leicht, fängt sehr bald an zu kochen, bräunt sich aber dann und zersetzt sich. Er ist nicht unzersetzt flüchtig. Die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen desselben ententwickeln, haben einen eigenen Geruch, der mit dem Geschmack der Wallnüsse einzig zu vergleichen ist. In Wasser und Alkohol löst er sich leicht, in Aether ebenfalls, aber doch schwerer, namentlich, wenn dieser alkohol- und wasserfrei ist. Löst man ihn in möglichst wenig absolutem Alkohol und fügt eine eben solche Lösung von Chlorcalcium hinzu, so entsteht, namentlich wenn man die Mischung unter Zusatz von etwas salzsäurehaltigem Alkohol kocht, ein Niederschlag der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers.

Versuche, um Aetherzuckersäure darzustellen, haben bis jetzt zu keinem günstigen Resultate geführt. Einmal erhielt Herr Heintz allerdings eine Aethersäure, als er saures zuckersaures Kali mit absolutem Alkohol angeschüttelt der Einwirkung des Chlorwasserstoffgases aus-

setzte, die filtrirte Lösung über Schwefelsäure und Aetzkalk verdunstete, die rückständige Masse mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether extrahirte, die filtrirte Lösung verdunstete und mit absolutem Aether übergoss. Nach 48 Stunden bildeten sich Krystalle, die von der Aetherlösung getrennt und in absolutem Alkohol heiss gelöst, beim Erkalten wieder zum grossen Theil anschossen. Diese Krystalle waren vollkommen farblos und durchsichtig. Ihre Form war eine schmale, langgestreckte, unsymmetrische, sechsseitige Säule mit Winkeln von ungefähr 60^0, 140^0, 160^0. Als Endigung erscheint ein Flächenpaar, das auf die scharfe Kante gerade aufgesetzt ist, und das nach wiederholten Messungen unter dem Mikroskop sowohl mit einander, als mit den beiden scharfen Kanten Winkel von nahe 120^0 bildet. In Wasser und heissem Alkohol lösen sie sich sehr leicht, schwerer in kaltem Alkohol. Erkaltet die concentrirte heisse alkoholische Lösung in einem gut bedeckten Glase, so bleibt sie oft vollkommen unverändert. Lässt man aber dann einen kleinen Krystall der festen Substanz hineinfallen, so findet die Krystallbildung plötzlich statt. Dieser Körper bildet also mit Alkohol übersättigte Lösungen. Die concentrirte wässrige Lösung reagirt deutlich sauer. Die Krystalle schmelzen bei $100—110^0$ C., scheinen aber dadurch zersetzt zu werden. Durch Behandeln mit Kalihydrat und Essigsäure können sie in saures zuckersaures Kali verwandelt werden. Ihre Zusammensetzung, die durch zwei vollkommen in den Resultaten übereinstimmende Analysen ermittelt ist, kann durch die empirische Formel $C_8H_6O_7$ ausgedrückt werden. Diese Formel ist nur dann mit der der Zuckersäure in Uebereinstimmung zu bringen, wenn man sie verdoppelt. Sie ist dann $C_{12}H_6O_{12} + C_4H_5O + HO$. Der Körper ist gleich zusammengesetzt mit der Monoäthylcitronensäure, die man freilich noch nicht im reinen Zustande kennt. Die Aetherzuckersäure müsste nach der der Zuckersäure bis jetzt ertheilten Zusammensetzung zwei Atome Wasser mehr enthalten. Da es trotz mehrfacher Versuche Herrn Heintz nicht gelungen ist, diese Substanz *in etwas grösserer* Menge darzustellen, so muss unent-

schieden bleiben, ob sie wirklich die Aethersäure einer zwei Atome Wasser weniger als die Zuckersäure enthaltenden Säure ist, oder die Aetherzuckersäure selbst. In letzterem Falle würden freilich die früher von Herrn Heintz untersuchten Salze der Zuckersäure alle noch zwei Atome Wasser chemisch gebunden enthalten müssen. Auch würde die Analogie der Zusammensetzung der Chlorcalciumverbindung des Milchsäure- und des Zuckersäureäthers weniger vollkommen sein. Letztere müsste noch zwei Atome Wasser enthalten.

LXX.

Ueber die Milchsäure.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 25.) p. 1228.)

Ueber die Constitution und das wahre Aequivalent der Milchsäure herrschen noch Zweifel. Die meisten Chemiker nehmen für sie, nach Gerhardt, die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ an und betrachten sie als zweibasische Säure, während ihre Bildung auf Kosten der Elemente des Alanins, $C_6H_7NO_4$, zu beweisen scheint, dass sie nur 6 Aeq. Kohlenstoff enthält. Strecker sprach die Ansicht aus, dass die gewöhnliche, durch die Gährung erhaltene Milchsäure die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ habe, dagegen die Fleischmilchsäure nach der Formel $C_6H_6O_6$ zusammengesetzt sei.

Ich habe mich mit der gewöhnlichen Milchsäure näher beschäftigt und gefunden, dass sie nach der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

zusammengesetzt ist, dass sie eine zweibasische und eine der einfachsten organischen Säuren ist. Folgende Thatsachen mögen meine Ansicht bestätigen.

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen, dass die Milchsäure ein Produkt der langsamen Oxydation des Propylglykols, $C_6H_8O_4$, unter dem Einflusse des Platinschwarz, ist (s. dies. Journ. LXXIII, 173). Bei Wiederholung dieses Versuchs konnte ich mehrere Grammen milchsaures Zinkoxyd darstellen. Die erhaltenen Krystalle effloreseirten und verloren an der Luft 17,1 p. C. Wasser. Das lufttrockene Salz gab bei 100° 18,7 p. C. Wasser = 3 Aeq. ab. Eine andere Probe von nicht effloreseirendem Salze verlor nichts an der Luft, gab aber bei 100° 18,1 p. C. Wasser ab. Ein Theil dieses Salzes erforderte bei 4° 52 Th. Wasser zur Lösung. Kochender Alkohol löste wenig, beim Erkalten setzte sich ein Theil des Salzes in Flocken ab. Das trockne Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,408 Grm. Zinksalz gaben 0,438 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

	Gefunden.	Berechn. nach $C_6H_5ZnO_6$.
Kohlenstoff	29,4	29,6
Wasserstoff	4,1	4,1

Es ist also milchsaures Zinkoxyd, das sich aber in seinen Eigenschaften mehr dem gewöhnlichen Zinksalz, $C_6H_5ZnO_6, 3HO$, nähert, als dem der Fleischmilchsäure. Jedoch war es mir wegen Mangel an Material bis jetzt nicht möglich, diese Frage zu entscheiden. Die Methode, welche das Salz liefert, und welche ich in meiner Abhandlung über die Glykole näher beschreiben werde, ist schwierig. Die Oxydation des Propylglykols durch Platinschwarz geht oft zu weit und man erhält an Stelle der Milchsäure Glykolsäure oder selbst Kohlensäure.

Diese Bildungsweise ist sehr einfach und vergleichbar der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure:

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + O_4 = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + 2HO,$$

$$\underbrace{C_6H_8O_4}_{\text{Propylglykol.}} + O_4 = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure.}} + 2HO.$$

Wenn der Alkohol sich in Essigsäure umwandelt, so nehmen wir an, dass der Sauerstoff auf das Radical Aethyl, C_4H_5, wirkt, das durch Substitution in Acetyl, $C_4H_3O_2$, um-

gewandelt wird. Ebenso kann man sich vorstellen, dass bei Oxydation des Propylglykols $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ das zweiatomische Radical, C_6H_6, durch Substitution in Lactyl, $C_6H_4O_2$, übergeht, und es folgt hieraus, dass die Constitution der Milchsäure durch die Formel ausgedrückt würde:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Indem ich diese Formel annehme, werde ich beweisen, dass sie gerechtfertigt ist durch die Umbildungen, welche die Milchsäure erleidet.

Wenn man gut getrockneten milchsauren Kalk mit seinem doppelten Gewicht Phosphorchlorid destillirt, so geht eine farblose Flüssigkeit, ein Gemisch aus Chloroxyd und Lactylchlorür, $C_6H_4O_2, Cl_2$, über; es ist schwer, dieses Chlorür in reinem Zustande zu erhalten, denn es zersetzt sich bei der Destillation zum Theil. Jedoch lassen die nachfolgenden Analysen keinen Zweifel über seine Existenz und seine Zusammensetzung:

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	27,6	27,5	29,3	28,3
Wasserstoff	3,3	3,1	3,3	3,1
Chlor	—	—	50,4	55,9

Das Lactylchlorür ist im Augenblicke seiner Darstellung eine farblose Flüssigkeit, die sich aber bald unter Entwickelung von Chlorwasserstoff schwärzt (die Analyse III. war mit einer etwas veränderten Substanz gemacht). Sein Siedepunkt liegt höher als der des Chloroxyds. Mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoffsäure und Milchsäure.

Das Lactylchlorür reagirt sehr energisch auf absoluten Alkohol, es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, Chloräthyl und ein Chlormilchsäureäther, dessen Analyse ich später angeben werde. Wasser fällt den Aether aus der alkoholischen Flüssigkeit, in welcher er sich gebildet hat. Man kann den Aether leicht in grosser Menge darstellen, wenn man das Gemenge aus Lactylchlorür und Phosphorchloroxyd, welches durch Einwirkung von Chlorid auf milchsauren Kalk entsteht, mit Alkohol behandelt und der alkoholischen Flüssigkeit Wasser zusetzt,

wodurch der entstandene Phosphorsäureäther gelöst, der Chlormilchsäureäther aber gefällt wird.

Letztere Verbindung ist eine sehr angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Dichte bei 0° 1,097 ist. Sie destillirt ohne Veränderung bei 150° über und enthält:

	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	43,8	44,0	C_{10}	44,2
Wasserstoff	6,7	6,6	H_9	6,6
Chlor	—	25,6	Cl	26,0
Sauerstoff	—	—	O_4	23,2

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_{10}H_9ClO_4,$$

welche durch die Dampfdichte der Verbindung bestätigt wird, diese ergab 4,9; berechnet auf 4 Volumen 4,7.

Der Milchsäureäther entsteht also nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_4O_2Cl_2}_{\text{Lactylchlorür.}} + 2C_4H_6O_2 = C_4H_5Cl + H_2O_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Chlormilchsäureäther.}}.$$

Die diesem Aether entsprechende Säure würde die Chlormilchsäure sein, eine Verbindung von Milchsäure mit Chlorwasserstoffsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + HCl = \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O_2.$$

In dieser Säure, wie in ihrem Aether, ist also die Gruppe HO_2 durch Cl vertreten.

Wie dem auch sei, so beweist doch die Dampfdichte des Chlormilchsäureäthers, dass die darin enthaltene Säure nur 6 Aeq. Kohlenstoff wie der Aether selbst enthält.

Die Art der Bildung dieses Chlorids, seine Constitution und die Einwirkung des Wassers auf dasselbe scheinen mir ein deutliches Licht auf die Constitution der Milchsäure selbst zu werfen. Die Milchsäure ist zweibasisch, denn sie derivirt von einem zweiatomischen Chlorür, sie enthält das zweiatomische Radical Lactyl, $C_6H_4O_2$, welches in diesem Chlorür enthalten ist. Sie enthält 2 Aeq. *Wasserstoff* ausserhalb dieses Radicals, die durch 2 Aeq. Metall

ersetzt werden können*). Es wird dies ganz deutlich, bei Betrachtung der Reaction des Lactylchlorürs auf Wasser, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt ist:

$$\underbrace{C_6H_4O_2}_{\text{Lactylchlorür.}} + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Milchsäure.}} + H_2Cl_2.$$

LXXI.

Ueber eine neue Milchsäure.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 25.) p. 1232.)

Ich habe durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amylglykol eine neue Säure erhalten, welche zur Milchsäurereihe gehört, und die ich *Butylmilchsäure* nennen will. Sie wird folgendermaassen dargestellt: 14 Grm. Amylglykol erhitzt man gelinde mit einem Gemenge aus 30 Grm. Salpetersäuremonohydrat und 42 Grm. Wasser. Es tritt eine sehr lebhafte Reaction ein. Die in der Leere über Kalk verdampfte Flüssigkeit ist syrupdick, farblos und sauer; sie wird mit Barythydrat neutralisirt und die Lösung des Barytsalzes verdampft.

Dieses Salz krystallisirt nicht, es löst sich in Wasser in jeder Menge und eben so leicht in schwachem Alkohol, nicht aber in absolutem Alkohol, Aether fällt die alkoholische Lösung.

---

*) Ich erinnere hier, dass Brünning vor einigen Monaten (s. dies. Journ. LXXIII, 151) milchsaure Salze beschrieb, welche 4 Aeq. Metall nach seiner Angabe enthalten und das Aeq. der Milchsäure durch die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ ausdrückte. Diese Thatsache unterstützt meine Ansichten über die Constitution und die Basicität der Milchsäure.

Bei 120° getrocknet enthält das Salz 39,9 p. C. Baryum. Die Formel

$$C_8H_7BaO_6$$

erfordert 39,9 p. C.

Das Kalksalz, dargestellt mit der aus dem Barytsalz abgeschiedenen Säure ist sehr löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der freiwillig verdunstenden wässrigen Lösung scheidet sich das Kalksalz in Wärzchen ab. Der bei 120° getrocknete butylmilchsaure Kalk enthält 16 p. C. Calcium, die Formel

$$C_8H_7CaO_6$$

erfordert 16,2 p. C.

Das butylmilchsaure Zinkoxyd krystallisirt in glänzenden Blättchen, bei 15° in ihrem 160fachen Gewicht Wasser löslich, beinahe unlöslich in absolutem Alkohol. Die Krystalle sind an der Luft unveränderlich und verlieren bei 100° 11,9 p. C. Krystallwasser; ein Verlust von 11,7 p. C. entspräche genau 2 Aeq.

Das trockne Salz enthält:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	34,7	C_8	35,4
Wasserstoff	5,1	H_7	5,1
Zink	—	Zn	23,9
Sauerstoff	—	O_6	35,6

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C_8H_7ZnO_6.$$

Aus Vorstehendem folgt, dass die durch Oxydation des Amylglykol, $C_{10}H_{12}O_4$ mittelst Salpetersäure erhaltene Säure nicht diesem Glykol entspricht, sondern besser dem Butylglykol, dem in der Reihe unmittelbar darunter stehenden. Und diess muss so sein. Die Oxydation des Amylglykols durch Salpetersäure ist so heftig, dass 2 Aeq. Kohlenstoff austreten und sich in Kohlensäure umwandeln, der Rest der Elemente bleibt verbunden und erleidet die partielle Oxydation, durch welche die Butylmilchsäure entsteht. Ich nehme an, dass die Säure ein Radical, $C_8H_6O_2$, (Butyllactyl) enthält, das aus dem Butylen, C_8H_8, durch *Oxydation* entsteht, wie das Acetyl aus dem Aethyl. Die

Constitution der Butylmilchsäure wird demnach durch die Formel ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Sie ist das dritte Glied der Milchsäurereihe, welche bis jetzt folgende Säuren umfasst:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ Glykolsäure.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ Milchsäure.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ Butylmilchsäure*).}$$

Ich habe die Glykolsäure durch directe Oxydation des Glykols erhalten,

die Milchsäure durch langsame Oxydation des Propylglykols,

die Butylmilchsäure durch energische Oxydation des Amylglykols.

Es ist hierdurch meine früher ausgesprochene Ansicht, dass die Glykole Alkohole der Milchsäuren sind, experimentell bestätigt.

LXXII.
Ueber die Salicylsäure.

Von

Couper.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 23.) p. 1107.)

Die nächfolgenden Versuche über die Einwirkung des Phosphorchlorids auf salicylsaures Methyloxyd wurden in der Absicht unternommen, einiges Licht über die Constitution und die Basicität der Salicylsäure zu verbreiten.

Bei Berührung von Gaultheriaöl mit Phosphorchlorid tritt eine lebhafte Reaction ein. Um sie zu reguliren, setzt man nur kleine Portionen des Oeles zum Phosphorchlorid,

*) Die Leucinsäure ist wahrscheinlich ein weiteres Glied dieser Reihe.

in dem Verhältniss von 1 Aeq. des erstern auf 2 Aeq. des zweiten Körpers. Während der ganzen Dauer des Versuchs entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und Methylchlorür.

Das erhaltene Produkt wird der fractionirten Destillation unterworfen, wobei anfangs eine Spur Chloroxyd übergeht, dann der ziemlich beträchtliche Ueberschuss des angewendeten Chlorids. Bei 160° ist der Rückstand eine schwarze Flüssigkeit, destillirt man weiter, so steigt die Temperatur sehr rasch auf 285°. Die grösste Menge des Produkts geht zwischen 285 und 295° in Form einer farblosen oder schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit über, die für sich gesammelt wird; es bleibt eine schwarze Masse, welche beim Erkalten fest wird.

Die bei 290° gesammelte Flüssigkeit gab bei der Analyse folgende Resultate:

		Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	30,86	29,4	29,9	30,65
Wasserstoff	1,38	1,59	1,51	1,46
Chlor	41,01	41,05	—	38,86
Phosphor	12,2	—	—	11,5

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist durch die Formel ausgedrückt:

$$C_{14}H_4Cl_3PO_6.$$

Er bildet sich durch folgende Reaction:

$$\underbrace{C_{16}H_8O_6}_{\text{Gaultheriaöl.}} + PCl_5 = HCl + \underbrace{C_2H_3Cl}_{\text{Chlormethyl.}} + \underbrace{C_{14}H_4Cl_3PO_6}_{\text{Salicyltrichlorophosphat.}}.$$

Ich habe mich überzeugt, dass das *Salicyltrichlorophosphat* auch durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Salicylsäure entsteht:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}} + PCl_5 = 2HCl + C_{14}H_4Cl_3PO_6.$$

Zwischen diesen zwei festen Körpern ist die Reaction weniger heftig als bei Gaultheriaöl. Es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und nach beendigter Einwirkung bleibt derselbe Rückstand wie bei dem Oele.

Die zwei verschieden dargestellten Produkte destilliren auf ganz gleiche Weise, bei derselben Temperatur, und die

erhaltenen Flüssigkeiten haben dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften.

Das Salicyltrichlorophosphat, auf die eine oder andere Weise dargestellt, zersetzt sich bald in Berührung mit kaltem Wasser und augenblicklich, wenn man es damit erwärmt. Die Produkte dieser Reaction sind Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure:

$$\underbrace{C_{14}H_4Cl_3PO_6}_{\text{Salicyltrichlorophosphat.}} + 8HO = \underbrace{PH_3O_8}_{\text{Phosphorsäure.}} + 3HCl + \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}}.$$

Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dass sich bei dieser Reaction wirklich Salicylsäure und nicht Monochlorbenzoësäure bildet.

Wenn das Salicyltrichlorophosphat schnell destillirt wird, so zersetzt es sich theilweise unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure Ueber 300° geht eine Flüssigkeit über, welche während einiger Tage in einer verschlossenen Röhre aufbewahrt, voluminöse Krystalle absetzt, diese enthalten:

		Berechnet.	
Kohlenstoff	40,2	39,16	38,44
Wasserstoff	2,3	1,96	1,83
Chlor	17,07	—	16,25

Die Analyse, die Art der Bildung dieser Krystalle, sowie besonders ihre Zerlegung durch Wasser, welche ich später beschreiben werde, veranlassen mich, ihre Zusammensetzung durch die Formel auszudrücken:

$$C_{14}H_4O_8ClP.$$

Da diese Substanz, welche ich *Salicylmonochlorophosphat* nennen will, sich an der Luft in Folge der Feuchtigkeit derselben zersetzt und überdiess aus einer sehr schwer siedenden Flüssigkeit entsteht, so konnte ich nicht hoffen, sie in reinem Zustande erhalten zu können und begnügte mich mit den vorstehenden Analysen.

Die langsame Wirkung der Feuchtigkeit auf alle diese chlor- und phosphorhaltigen Produkte bestätigt die ihnen beigelegte Zusammensetzung. Wenn man sie der Luft aussetzt, so ziehen sie nach und nach Wasserdampf an; das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff und wird durch Sauerstoff ersetzt. Auf diese Weise entsteht eine neue

Säure, welche ich *Phosphorsalicylsäure* nenne, und deren Zusammensetzung durch die Formel ausgedrückt wird:

$$C_{14}H_7PO_{12}.$$

Diese Säure ist fest und gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	38,05	38,53
Wasserstoff	3,39	3,21
Phosphor	14,48	14,22

Sie entsteht nach folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{C_{14}H_4Cl_3PO_6}_{\text{Salicyltrichlorophosphat.}} + 6HO = 3HCl + \underbrace{C_{14}H_7PO_{12}}_{\text{Phosphorsalicylsäure.}},$$

$$\underbrace{C_{14}H_4ClPO_8}_{\text{Salicylmonochlorophosphat.}} + 4HO = HCl + C_{14}H_7PO_{12}.$$

Die Phosphorsalicylsäure ist dreibasisch. Man kann sie als eine gepaarte Verbindung von Phosphorsäure und Salicylsäure betrachten:

$$PH_3O_8 + C_{14}H_6O_6 = C_{14}H_7PO_{12} + 2HO.$$

Die hier beschriebenen Versuche stimmen nicht in allen Punkten mit den von Gerhardt, Chiozza und Drion gemachten Beobachtungen über diesen Gegenstand überein; sie lassen besonders einige Zweifel hegen über die Existenz des Salicylchlorürs Gerhardt's, ein Produkt, das noch nicht analysirt wurde. Es muss überdiess bemerkt werden, dass bei Bildung dieses Produkts durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure oder auf Gaultheriaöl auch Phosphoroxychlorür entstehen müsste. Bei den Reactionen bildeten sich aber nur Spuren dieser Substanz, wie auch die erwähnten Autoren angeben.

Ch. Drion bemerkt in Beziehung hierauf (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 25.) *p.* 1238), dass, wenn auch das Chlorsalicyl nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnte, weil es nicht flüchtig ist, seine Existenz unter diesen Reactionsprodukten dennoch dargethan werden kann in Folge der Leichtigkeit, mit welcher man vollkommen reine Salicylsäureäther durch Destillation dieser Produkte mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol erhält. Was aber

das Chlorobenzoylchlorür betreffe, welches Drion unter den Zersetzungsprodukten des Salicylchlorürs unter dem Einfluss der Wärme fand, so habe er dessen Identität nicht nur durch die Umwandlung in Chlorbenzoësäure mittelst Wasser dargethan, sondern auch durch die Umbildung mittelst kohlensauren Ammoniaks in Chlorobenzamid, eine krystallisirte und bestimmte Verbindung.

LXXIII.

Umbildung der Essigsäure in Methylalkohol.

Von

C. Friedel.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 24.) p. 1165.)

Die Versuche von Kolbe über die Elektrolyse der fetten Säuren haben gezeigt, dass die Säureradicale sich zersetzen und die Alkoholradicale geben, welche 2 Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten als die Säure.

Die Bildung der Acetone kann als eine analoge Thatsache angesehen werden; von zwei vorhandenen Molekülen der Säure wird nur das Radical des einen zersetzt und das dabei entstehende Radical C_nH_{n+1} verbindet sich mit der nichtzersetzten Gruppe nach Gerhardt und Chancel zu einem Doppelradical. Indessen gelang es bis jetzt nicht, in den Acetonen die Existenz von Alkoholradicalen nachzuweisen.

Die Wirkung der Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure auf das Essigsäure-Aceton machte diess aber möglich und gab zu gleicher Zeit ein leichtes Mittel an die Hand, die Essigsäure in Methylalkohol umzuwandeln.

Bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ist die Chlorwasserstoffsäure beinahe ohne Wirkung auf Aceton, sie wird aber in grosser Quantität gelöst, wenn sie mit Aceton in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasser-

bade während 8—10 Stunden erhitzt wird. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, beim Oeffnen der Röhre entwickelt sich reichlich Gas und es tritt sogar ein Kochen der Flüssigkeit ein, wenn man nicht mit Eis kühlt. Das entwickelte Gas brennt mit grüner Flamme und gab im Eudiometer ein etwas grösseres Volumen an Kohlensäure als das ursprüngliche Gas hatte. Das Chlormethyl giebt genau sein gleiches Volumen Kohlensäure. Der gefundene Ueberschuss an Kohlenstoff rührt von etwas Aceton her, von welchem das Gas schwer vollkommen zu reinigen ist; ein Theil davon konnte mittelst Wasser und durch Destillation abgeschieden werden.

Die in der Röhre bleibende Flüssigkeit enthält gleichfalls ein wenig Aceton und eine Säure vom Geruch der Essigsäure, die zwischen 100 und 120° siedet und mit Silberoxyd behandelt ein in weissen Nadeln krystallisirendes Salz mit 64,31 p. C. Silbergehalt giebt. Essigsaures Silberoxyd enthält 64,66 p. C. Die Säure ist demnach Essigsäure, regenerirt durch folgende Reaction:

$$2(C_6H_6O_2) + 4HCl = C_8H_4O_4 + 4(C_2H_3Cl).$$

Um den entstandenen Aether leichter sammeln zu können wurde die Chlorwasserstoffsäure durch gasförmige Jodwasserstoffsäure ersetzt. Letztere wirkt auf das Aceton bei gewöhnlicher Temperatur, und man kann augenblicklich, nachdem man das Aceton damit gesättigt hat, destilliren und erhält viel Jodmethyl und Essigsäure.

Das Jodmethyl geht zwischen 43 und 45° fast vollkommen über, enthält aber trotzdem noch Aceton und kann nicht leicht rein erhalten werden. Erhitzt man es aber mit oxalsaurem Silber in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade, so erhält man oxalsaures Methyl, das zwischen 160—166° siedet und in schönen Blättern krystallisirt. Die Analyse gab:

		Berechnet.
C	= 40,72	40,67
H	= 4,34	5,07

Dieses Oxalat gab durch Behandlung mit Kali Methyl*alkohol*, der zwischen 65 und 69° kochte, und welcher,

zuerst über Aetzkalk, dann über geschmolzenes Kali destillirt, folgende analytische Werthe gab:

		Berechnet.
C	= 37,31	37,50
H	= 12,59	12,50

Ausser Jodmethyl bildet sich bei dieser Reaction nur Essigsäure. Die Portionen der Säure, deren Siedepunkt am höchsten lag, gaben, mit Silberoxyd behandelt, essigsaures Silber mit 64,08 p. C. Silber.

Ebenso wie die Jodwasserstoffsäure wirkt der Jodphosphor auf wässriges Aceton. Die beste Methode ist aber immer die, das Aceton mit einer wässrigen Lösung von concentrirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Rohr zu erhitzen.

Nach obiger Formel entstehen aus 2 Molekülen Aceton 4 Moleküle Aether. Nimmt man 4 Moleküle Essigsäure als Ausgangspunkt, so kann man die fragliche Reaction als die Vollendung einer Zersetzung der darin enthaltenen Acetylradicale betrachten, welche durch ihre Umwandlung in Aceton begonnen hat.

Wahrscheinlich ist diese Reaction eine allgemeine, welche gestatten wird, von einer jeden Säure zu dem unter ihr liegenden Alkohol zu gelangen und folglich von jedem Alkohol zu jedem unter ihm stehenden. Sie giebt aber zugleich ein Mittel an die Hand, die Constitution der Säureradicale selbst studiren zu können.

LXXIV.

Ueber Trehalose, eine neue Zuckerart.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 26.) p. 1276.)

In Anschluss an meine bisherigen Studien über die *Zuckerarten, habe* ich verschiedene krystallisirbare Pro-

dukte untersucht, welche durch Pflanzen gebildet werden und darunter einige neue Körper gefunden; andere zeigten sich identisch mit schon bekannten Pflanzenstoffen.

1) *Trehalose.* Auf der letzten Industrieausstellung war eine Manna aus der Türkei, welche als *Trehala* bezeichnet war. Ich habe sie durch Guibourt, der über den Ursprung und die Natur dieser Manna der Akademie berichtete, zur Untersuchung erhalten und aus derselben eine neue dem Rohrzucker ähnliche Zuckerart ausgezogen, welche ich *Trehalose* nennen will.

Um den Zucker zu erhalten, zieht man die gepulverte Manna mit kochendem Alkohol aus, die Trehalose krystallisirt dann entweder sogleich oder sie scheidet sich nach einigen Tagen aus der bis zum Syrup concentrirten und sich selbst überlassenen Lösung aus. Man presst die Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Alkohol, kocht sie dann behufs der Reinigung mit einer geringen Quantität Alkohol und löst sie unter Zusatz von Thierkohle in kochendem Alkohol auf. Die aus der erkalteten Lösung abgeschiedenen Krystalle krystallisirt man noch ein- bis zweimal aus kochendem Alkohol um, sie liefern dann zuletzt reine Trehalose.

Die Krystalle sind gerade rhombische Prismen, die im Ansehen und in ihren Winkeln gänzlich verschieden von denen des Rohrzuckers und anderer bekannter Zuckerarten sind.

Die bei 140^0 getrocknete Trehalose ist nach der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ zusammengesetzt.

Sie enthält bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Menge Krystallwasser.

Die Krystalle knirschen zwischen den Zähnen und schmecken stark süss, jedoch weniger als Rohrzucker.

Die Trehalose ist sehr löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem aber ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

Ihr Rotationsvermögen, auf die Uebergangsfarbe bezogen, ist $+208^0$. Diese Zahl wurde bei einer wässrigen Lösung beobachtet, die 13 p. C. Trehalose enthielt. Das Drehungsvermögen ändert sich in Verlauf von 24 Stunden *nicht*, es ist fast dreimal grösser als das des Rohrzuckers

und grösser als das aller bekannten Zuckerarten, auch die Mykose inbegriffen.

Die Trehalose schmilzt bei ungefähr 120° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrt. Sie kann bis 180° erhitzt werden, ohne merkliche Veränderung zu erleiden, wobei bekanntlich alle bekannten gährungsfähigen Zuckerarten vollständig zersetzt werden. Ueber 200° verwandelt sie sich unter Wasserverlust, Gasentwickelung und Verbreitung des Caramelgeruches in eine schwarze unlösliche Masse. An freier Luft verbrennt sie mit röthlicher Flamme und hinterlässt eine ohne Rückstand verbrennliche Kohle.

Mit Hefe zusammengebracht gährt die Trehalose ausserordentlich langsam und sehr unvollständig.

Sie wird bei 100° durch Kali und Baryt nicht verändert, wird von ammoniakalischem essigsauren Bleioxyd gefällt und reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali nicht merklich.

Mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt, schwärzt sie sich und zersetzt sich langsam, mit concentrirter Schwefelsäure verkohlt sie schnell bei 100°; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, ohne Schleimsäure zu bilden.

Die Trehalose bildet mit Stearinsäure, Benzoësäure etc. auf 180° erhitzt kleine Mengen neutraler, den Fetten ähnlicher Verbindungen.

Die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Trehalose habe ich specieller untersucht. 1 Th. Trehalose wurde in 9 Th. Wasser gelöst und ½ Th. concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, dann auf 100° erhitzt. Die Ablenkung der ursprünglichen Flüssigkeit war + 37,5°. Nach einer Viertelstunde war sie + 37°, die Flüssigkeit reducirte kaum die Kupferlösung; nach einstündigem Erhitzen auf 100° war die Ablenkung + 36,5° und die Reduction schwach, nach 5 Stunden 11° und die Reduction sehr stark. Ein noch zweistündiges Erwärmen auf 100° brachte keine weitere Veränderung hervor, als dass die Flüssigkeit stark gefärbt wurde. Es wurde nun mit kohlensaurem Kalk ge-

sättigt, verdampft, mit Alkohol aufgenommen etc. und endlich ein nichtkrystallisirbarer zuckerartiger Syrup erhalten. Diese Trehalose-Glykose reducirt das weinsaure Kupferoxyd-Kali und wird bei 100° durch die Alkalien zersetzt, sie gährt mit Hefe leicht unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure. Die schwierige Veränderung der Trehalose durch Schwefelsäure ist sehr beachtenswerth.

Nach den gesammten Eigenschaften ist die Trehalose eine dem Rohrzucker ähnliche neue Zuckerart, aber viel beständiger als dieser. Wegen ihrer Beständigkeit in der Wärme, gegen Säuren und gegen Hefe verhält sie sich wie eine zwischen der Gruppe der eigentlichen Zuckerarten und den an Wasserstoff reicheren, wie Mannit, Dulcin, Glycerin, stehende Substanz.

2) *Zucker der Javapalmen* (*Sagus Rumphii*). Ich erhielt denselben in schönen Krystallen, die sich als vollständig identisch mit Rohrzucker erwiesen. Er wird auf Java gewonnen.

3) *Zucker des Sorghum.* Auch die Krystalle dieses Zuckers sind in ihren Winkeln und dem Rotationsvermögen identisch mit Rohrzucker.

4) *Ahornzucker.* Der seit langer Zeit in Amerika angewendete Ahornzucker wurde wegen seinen Eigenschaften als identisch mit dem Rohrzucker betrachtet, ohne dass er genauer untersucht worden wäre. Ich habe desshalb seine Krystalle geprüft und ihre Winkel und ihr Rotationsvermögen ganz gleich mit denen des Rohrzuckers gefunden.

5) Die Früchte des *Johannisbrodbaums* enthalten gleichfalls Rohrzucker.

LXXV.

Ueber den Einfluss des reinen oder verschiedene Salze enthaltenden Wassers auf Rohrzucker in der Kälte.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 1.) p. 44.)

Die neuen Untersuchungen, welche ich in Anschluss an meine früheren (s. *Compt. rend.* 1851. Februarheft) gemacht habe, veranlassen mich, die über die Einwirkung des kalten Wassers auf Rohrzucker aufgestellten Sätze in folgende umzuändern: 1) Das kalte Wasser wandelt den Rohrzucker nicht in linksdrehenden Zucker um. 2) Diese Umänderung ist, wenn sie stattfindet, das Resultat einer wirklichen Gährung. Was die Einwirkung der Salzlösungen auf den Rohrzucker betrifft, so kann ich meine Beobachtungen in folgende Sätze zusammenfassen: 1) Der Einfluss der Salzlösungen ist veränderlich; die neutralen, gesättigten oder neutralen, sauren Salze, welche in der Kälte die Umwandlung des Rohrzuckers verhindern, gehören im Allgemeinen zu den für antiseptisch gehaltenen Salzen; 2) Die saure Eigenschaft eines Salzes, selbst die eines sauren Salzes, wirkt nicht immer umwandelnd; 3) in manchen Fällen scheint ein gewisses Temperatur-Minimum nöthig zu sein, wenn die Umbildung vollendet werden soll.

Diese Schlüsse ergaben sich aus nachfolgenden zwei Versuchsreihen.

Die erste Versuchsreihe habe ich am 25. Juni 1856 in Strassburg begonnen und seit dem Monat Januar 1857 bis December desselben Jahres in Montpellier fortgesetzt.

Ein bestimmtes Gewicht reinen Rohrzuckers wurde in reinem Wasser und in verschiedenen Salzlösungen gelöst. Das Volum jeder Lösung war 100 C. C. Eine Flasche mit Lösung von Zucker in reinem Wasser diente zur Vergleichung; von drei anderen Lösungen in reinem Wasser

setzte ich zur ersten einen Tropfen Kreosot, zur zweiten ein wenig arsenige Säure und zur dritten eine kleine Menge Quecksilberchlorid.

Diese drei Lösungen dienten gleichfalls zur Vergleichung während der Zeit, in welcher die zugesetzten Substanzen die Bildung von Schimmel verhinderten, der in den Versuchen von Maumené und in den meinigen sich stets bildete. Die Resultate dieser ersten Versuchsreihe sind in folgender Tabelle (I.) enthalten. Die Länge der Röhre war l = 200 Mill.

Man sieht, dass in der Zeit von 17 Monaten die Ablenkung der Lösung von Zucker in reinem Wasser von 22° nach Rechts auf 1,5° R. und die einer mit arseniger Säure versetzten Lösung von 22° R. auf 0,7° R. gesunken ist. Die mit Kreosot oder mit etwas Quecksilberchlorid versetzte Lösung hat sich nicht verändert: in den zwei ersten Fällen hat sich Schimmel gebildet, in den beiden andern Fällen nicht.

Das Kreosot verhindert also gleichzeitig die Bildung von Schimmel und die Aenderung im Rotationsvermögen. Es könnte also wohl sein, dass, wenn man die Schimmelbildung auf andere Weise verhütet, der Zucker sich durch reines Wasser nicht veränderte, und diess ist in der That der Fall, wie die zweite Versuchsreihe, welche am 27. März 1857 begonnen wurde, zeigt.

Zu diesen neuen Lösungen wendete ich ausgekochtes destillirtes Wasser an, das in einer durch Schwefelsäure gegangenen Luft erkaltet war. Fünf Flaschen wurden mit Auflösung des Zuckers in reinem Wasser vollständig gefüllt; fünf anderen, etwas Luft enthaltenden, setzte man einen Tropfen Kreosot zu. In vier andern Flaschen enthielt die Zuckerlösung arsenige Säure, Quecksilberchlorid, schwefligsaures oder doppelt schwefligsaures Natron und jede Flasche einen Tropfen Kreosot. Endlich war eine Flasche, welche reine Zuckerlösung, und eine andere, die ausserdem noch Kreosot enthielt, während der ganzen Dauer des Versuchs (8 Monate) vor dem Einfluss der Luft geschützt, aufbewahrt worden. Die Resultate waren folgende (s. Tab. II.):

Tabelle I.

15,1 Grm. Rohrzucker in 100 C. C. folgender Lösungen:	Ablenkung in Graden am					
	25. Juni 1856.	13. Juli 1856.	20. Nov. 1856.	19. März 1857.	13. Juli 1857.	5. Dechr. 1857.
Reines Wasser	22,03	21,89	16,6 (1)	15,84 (9)	10,3	1,5 (12)
Arsenige Säure (sehr wenig)	22,04	21,65	12,24 (2)	10,80 (8)	7,2	0,7 (14)
Quecksilberchlorid (wenig)	22,03	22,00	21,90	22,03	22,04	22,1
Reines Wasser, ein Tropfen Kreosot	22,03	22,00	22,10	22,2	22,02	22,2
Quecksilberchlorid	22,03	22,00	20,3	20,4	20,4	16,8
Zinnchlorür	—	—	22,06	—	6,0 *L.* (10)	(15)
Schwefelsaures Zinkoxyd	22,04	—	3,12 *L.* (3)	—	6,0 *L.*	0,72 *L.*
Schwefelsaures Manganoxydul	22,02	18,00	17,93	—	18,0	0,76
Schwefelsaure Thonerde	22,02	—	8,7 *L.* (4)	—	7,2 *L.*	0,72 *L.*
Salpetersaures Kali	22,05	21,6	3,0 *L.* (5)	—	—	—
Salpetersaurer Baryt	22,02	22,00	21,96	—	2,4 *L.* (11)	0,48 *L.*
Salpetersaure Magnesia	22,02	22,00	22,3	—	0,0	0,8 *L.*
Salpetersaures Zinkoxyd	22,01	22,00	22,1	—	2,0	22,2
Salpetersaures Bleioxyd	22,00	21,93	17,8	—	—	0,2 *L.*
Phosphorsaures Natron, $PO_5, HO, 2NaO$	20,23	19,16	9,7 *L.* (6)	—	—	—
„ Kali, $PO_5, KO, 2HO$	20,88	20,18	16,3	—	—	0,34 *L.*
Arseniksaures „ $AsO_5, KO, 2HO$	21,02	21,03	18,6	—	18,0	15,6
Kohlensaures „	20,00	20,00	22,0	—	20,3	—
Zweifach kohlensaures Kali	20,88	20,9	21,0	—	21,0	21,0
Oxalsaures Kali	21,00	21,00	21,0	—	12,0 (13)	0,34 *L.*
Zweifach oxalsaures Kali	22,00	20,34	10,5 (7)	—	—	0,2 *L.*

1) Es erscheint ein flockiger Niederschlag. 2) Es bildet sich Schimmel. 3) Die Flüssigkeit bleibt bis zu Ende klar. 4) Dicker grüner Schimmel bedeckt die Oberfläche der Lösung. 5) Starker Schimmel bedeckt den ganzen Boden des Gefässes. 6) Voluminöser Schimmel in der Flüssigkeit. 7) Am Boden des Gefässes liegt leichter, rother Schimmel. 8) Der Schimmel hat das Ansehen von durchsichtigen Flocken. 9) Schimmel, ähnlich dem, welcher sich bei Zucker allein bildet, aber reichlicher, in der Flüssigkeit schwimmend. 10) Es hat sich ein weisser Niederschlag in der Flüssigkeit gebildet, der abfiltrirt wird. 11) Schimmel. 12) Leichter Absatz am Boden des Gefässes. 13 u. 14) In der Flüssigkeit schwimmt eine voluminöse, gallertförmige Substanz. 15) Die Flüssigkeit hat unter Bräunung den Geruch des Caramel angenommen. Weisser Schimmel am Boden des Gefässes.

Tabelle II.

16,365 Grm. Rohrzucker in 100 C. C. Lösung.	Ablenkung in Graden am 27. März 1857.	30. April 1857.	30. Mai 1857.	30. Juni 1857.	30. Juli 1857.	5. Decbr. 1857.
Destillirtes Wasser No. 1.	24,00	24,00	24,00	23,0 (2)	—	19,68
„ „ No. 2.	24,00	24,00	22,8 (1)	21,6 (3)	—	15,60
„ „ No. 3.	24,00	—	—	24,0	—	—
„ „ No. 4.	24,00	—	—	—	24,00	24,00
„ „ No. 5.	24,00	—	—	—	—	24,00
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 1.	24,00	24,00	24,00	24,0	24,00	24,00
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 2.	24,00	—	24,00	24,0	24,00	24,00
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 3.	24,00	—	—	24,0	24,00	24,00
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 4.	24,00	—	—	—	24,00	24,00
Destill. Wasser u. Kreosot. No. 5.	24,00	—	—	—	—	24,00
Destill. Wasser, NO_3 und Kreosot.	24,00	24,00	24,00	24,0	24,00	24,4
Conc. Lösung von HgCl und Kreosot.	24,00	23,76	23,28	—	20,9	11,3
Schwefligsaures Natron und Kreosot.	23,28	23,28	23,28	—	23,04	23,28
Zweifach schwefligs. Natron und Kreosot.	23,52	23,52	23,52	—	23,52	23,76

1 u. 2) Weissliche Flocken überziehen den Boden des Gefässes. 3) Die Flocken sind reichlich; am 30. Juni setzte man, ohne zu filtriren, der Flasche einen Tropfen Kreosot zu, ohne dass dadurch die weitere Veränderung des Zuckers verhindert worden wäre.

Es folgt aus diesen Versuchen: 1) dass sich bei abgehaltener Luft kein Schimmel bildet und in diesem Falle die Lösung ihr Rotationsvermögen unverändert behält; 2) dass sich die Flüssigkeit der Flaschen, welche offen waren und mit der Luft in Berührung standen, mit der Entwickelung des Schimmels verändert hat; 3) dass das Kreosot, mit oder ohne Berührung mit Luft, die Schimmelbildung und die Veränderung zugleich gänzlich verhindert.

LXXVI.

Ueber die Synthese der Kohlenwasserstoffe.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 23.) p. 1102 u. *(No. 24.) p. 1161.)*

Wie aus meinen bisher veröffentlichten Versuchen*) hervorgeht, habe ich mit Hülfe allgemein anwendbarer Methoden aus unorganischen Verbindungen und auf rein chemischem Wege Kohlenwasserstoffe dargestellt und diese umgewandelt in Alkohole. Es gelang mir ferner, Säuren, sauerstoffhaltige Körper, in die entsprechenden Alkohole umzubilden, also eine einfache Verbindung in eine kohlenstoffreichere höherer Ordnung. Mit einem Worte, die ersten Anfänge der Synthese, die schwierigsten sind ausgeführt und zwar durch Anwendung langsamer Einwirkung und schwacher Affinitäten.

Die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Alkohole habe ich schon früher beschrieben. Im Gegenwärtigen werde ich die Synthese folgender Kohlenwasserstoffe angeben:

Sumpfgas	C_2H_4,
Oelbildendes Gas	C_4H_4,
Propylen	C_6H_6,
Butylen	C_8H_8,
Amylen	$C_{10}H_{10}$,
Benzin	$C_{12}H_6$,
Naphtalin	$C_{20}H_8$.

Der Kohlenstoff verbindet sich nicht direct mit dem Wasserstoff, man kann diese Verbindung aber auf indirecte Weise erzielen, besonders indem man den Entstehungszustand benutzt.

Um bei diesen synthetischen Versuchen ganz unabhängig zu sein von dem Ursprung der anfänglich angewendeten Substanzen, wählte ich unorganische Verbin-

*) *Vergl. dies. Journ.* LXV, 274 und LXX, 253.

dungen. Als reine mineralische Kohlenstoffverbindung, namentlich den kohlensauren Baryt, denn der aus organischen Verbindungen erhaltene Kohlenstoff zeigt erstlich fast immer eine gewisse Structur, die zusammenhängt mit der Structur der organischen Verbindung und hält gewöhnlich eine gewisse Menge Wasserstoff fest gebunden zurück.

Aus den einfachsten Kohlenwasserstoffen, deren Synthese mir gelungen ist, kann man sauerstoffhaltige Verbindungen erhalten, von diesen wieder zu den zusammengesetzteren Kohlenwasserstoffen gelangen, und wenn man die letzteren als Ausgangspunkt wählt, die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen erzeugen; man gelangt also stufenweise und durch regelmässige Umbildungen auf immer zusammengesetztere Verbindungen.

Die von mir erhaltenen Resultate sind folgende:

1) Umbildung sauerstoffhaltiger Verbindungen des Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe.

2) Umbildung des Schwefelkohlenstoffs in Kohlenwasserstoff.

3) Umbildung der Chlorkohlenstoffverbindungen in Kohlenwasserstoffe.

4) Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung der Wärme auf essigsaure, buttersaure Salze etc.

Einer dieser Versuche war folgender:

Ich stellte auf ähnliche Weise wie ich diess früher (s. dies. Journ. LXVIII, 146) beschrieben habe, aus Kohlenoxydgas Ameisensäure dar, nur dass ich diessmal das Kohlenoxydgas, durch Rothglühen eines Gemenges aus Eisenfeile und kohlensaurem Baryt, gewann. Ich füllte mit diesem Gase 60 Liter-Ballons, in welchen Kali enthalten war, und erhielt diese während 3 Wochen auf 100°. Nach Verlauf dieser Zeit war das Kohlenoxydgas absorbirt und die Umwandlung in ameisensaures Kali vollständig, aus diesem wurde Ameisensäure und dann ameisensaurer Baryt dargestellt, von welchem ich fast 300 Grm. erhielt. Durch Erhitzen des Barytsalzes entstanden neben anderen Produkten Sumpfgas, C_2H_4, ölbildendes Gas, C_4H_4, und Propylen, C_6H_6. Die beiden letzteren Kohlenwasserstoffe trennte

ich durch Brom von den anderen Gasen, regenerirte sie aus ihren Bromüren durch umgekehrte Substitution und unterwarf sie der Analyse.

Um noch sicherer zu gehen, wurde das regenerirte ölbildende Gas in Aetherschwefelsäure umgewandelt und daraus das Barytsalz dargestellt.

Bei einem andern Versuche mit 2 Kilogrm. gewöhnlichem ameisensauren Baryt erhielt ich unter andern Benzoësäureäther und Alkohol.

In diesen Versuchen, welche mehrere Monate dauerten, durchlief also der Kohlenstoff des kohlensauren Baryts nach einander folgende 10 Verbindungen: Kohlenoxyd, ameisensaures Kali, Ameisensäure, ameisensauren Baryt, ölbildendes Gas, Bromür dieses Gases, zum zweiten Mal ölbildendes Gas, endlich Aetherschwefelsäure und ätherschwefelsauren Baryt. Er hatte also fünf Mal den gasförmigen Zustand angenommen, war zu keiner Zeit mit einer organischen Verbindung in Berührung gekommen und endlich in eine krystallisirte, vollkommen bestimmte organische Verbindung eingetreten, deren Umbildung in Alkohol keine Schwierigkeiten darbietet. Dieser Versuch zeigt also vollkommen die Bildung des Alkohols aus rein unorganischen Körpern: der kohlensaure Baryt und das Wasser sind die einzigen Verbindungen, aus deren Elementen der Alkohol entstanden ist.

Was die Mengen der auf diese Weise entstehenden Kohlenwasserstoffe anbetrifft, so mag es genügen anzugeben, dass 60 Liter Kohlenoxydgas ungefähr 3 Liter Sumpfgas und $\frac{1}{2}$ Liter ölbildendes Gas liefern. Als weitere Beispiele für die Synthese der Kohlenwasserstoffe führe ich die folgenden an:

Sumpfgas entsteht bei Destillation des ameisensauren Baryts, der auf eben beschriebene Weise aus Kohlenoxydgas dargestellt worden ist.

Man erhält das Sumpfgas auch aus Schwefelkohlenstoff (s. dies. Journ. LXX, 253).

Auch das ölbildende Gas entsteht bei der Destillation des ameisensauren Baryts und konnte ebenfalls aus Schwefelkohlenstoff erhalten werden.

Dasselbe gilt von dem Propylen, C_6H_6.

Das Butylen und das Amylen entstehen bei Destillation des essigsauren Natrons, welches von Alkohol derivirt, den man aus ölbildendem Gas erhalten kann.

Das Naphtalin, $C_{28}H_8$, wurde mittelst Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Essigsäure erhalten.

Das Benzin, $C_{12}H_6$, aus Alkohol und aus Essigsäure, welche alle beide aus ölbildendem Gas entstehen.

Hinsichtlich der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in ihre entsprechenden Alkohole auf rein synthetischem Wege, also abweichend von den bisher üblichen Methoden der Darstellung dieser Alkohole führe ich Folgendes an:

Ich habe Methylalkohol, $C_2H_4O_2$, aus Sumpfgas dargestellt, indem ich in letzterem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Cl ersetzte und den entstandenen Methylchlorwasserstoffäther durch Kali zersetzte;

gewöhnlichen Alkohol, $C_4H_6O_2$, und Propylalkohol, $C_6H_8O_2$, durch Verbindung des ölbildenden Gases oder des Propylens mit Schwefelsäure und Zersetzung dieser Verbindung durch Wasser, wobei der Kohlenwasserstoff die Elemente von Wasser aufnimmt.

Endlich können Propylalkohol, $C_6H_8O_2$, Amylalkohol, $C_{10}H_{12}O_2$, Caprylalkohol, $C_{16}H_{18}O_2$, Aethalalkohol, $C_{32}O_{34}O_2$, und wahrscheinlich auch die anderen Alkohole aus ihren chlor-, brom- oder jodwasserstoffsauren Aethern (C_5H_7Br, $C_{10}H_{11}Br$, $C_{16}H_{17}Br$, $C_{32}H_{33}Br$) erhalten werden, welche durch directe Vereinigung der Wasserstoffsäuren mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, Propylen, Amylen etc. entstehen.

Man kann also alle Alkohole erhalten, deren Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden einfachen Körpern dargestellt werden können. Diese Alkohole bilden aber den Ausgangspunkt für die meisten andern organischen Verbindungen; ist also die Synthese der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole vollständig gelungen, so ist es *möglich*, eine unbestimmte Anzahl natürlicher organischer *Verbindungen*, mittelst derjenigen einfachen Körper, aus welchen sie zusammengesetzt sind, künstlich darzustellen.

LXXVII.
Ueber die Veratrinsäure.

Von

Merck.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 1.) p. 36.)

Ich habe bei Gelegenheit der Darstellung von Veratrin aus Sabadillsamen eine kleine Menge dieser interessanten Säure erhalten und mich zunächst durch die Analyse davon überzeugt, dass meine Substanz mit der von Schrötter analysirten Veratrinsäure identisch ist. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden.	Berechnet nach Schrötter's Formel.	
C	58,74	C_{18}	59,34
H	5,62	H_{10}	5,49
O	35,64	O_8	35,17
	100,00		100,00

Das Silbersalz gab 37,76; 37,59; 37,81 p. C. Silber, die Rechnung verlangt 37,36 p. C. Diese Zahlen stimmen also vollkommen mit der von Schrötter aufgestellten Formel $C_{18}H_{10}O_8$ überein.

Die Veratrinsäure gab mit verschiedenen Reagentien behandelt folgende Resultate:

Sie löst sich in Salpetersäuremonohydrat; durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein Niederschlag von Nitroveratrinsäure. Dieselbe ist wenig löslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt in kleinen gelben Blättern; über 100° erhitzt schmilzt sie und zersetzt sich. Sie enthält:

	Gefunden.			Berechnet.
C	47,14	47,34	47,43	47,57
H	4,68	4,50	4,42	3,96
N	—	—	6,78	6,16

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_{18}H_9NO_{12}$.

Wenn man die Mononitroveratrinsäure mit concentrirter Salpetersäure kocht, so entsteht eine Binitrosäure, die aber schwer von ersterer Verbindung zu trennen ist.

Chlor und Brom reagiren sehr energisch auf Veratrinsäure; die entstehenden Substitutionsprodukte sind aber nicht krystallisirbar und pechartig.

Phosphorchlorid scheint nicht auf die Veratrinsäure zu wirken.

Wenn man diese Säure mit ihrem dreifachen Gewicht Baryt in einer Retorte gelinde erhitzt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein und es destillirt ein öliger, farbloser Körper über. Dieser Körper, den ich *Veratrol* nennen will, besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, bei 5° eine Dichte von 1,086, siedet zwischen 202 und 205° und wird bei 15° fest. Er ist indifferent gegen Alkalien und schwache Säuren und enthält:

	Gefunden.	Berechnet.
C	69,49	69,56
H	7,70	7,24
O	22,81	23,29
	100,00	100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_{16}H_{10}O_4$.

Die Veratrinsäure verliert also bei der Bildung von Veratrol 2 Aeq. Kohlensäure.

Das Veratrol wird von concentrirter Salpetersäure lebhaft angegriffen, es entsteht zuerst Mononitroveratrol und bei längerer Einwirkung die Binitroverbindung.

Das Mononitroveratrol krystallisirt in gelben Blättchen, das Binitroveratrol in schönen langen und gelben Nadeln. Letzteres gab bei der Analyse:

	Gefunden.			Berechnet.
C	41,22	42,31	42,22	42,10
H	3,46	4,02	3,96	3,51
N	—	—	11,69	12,28

Das Brom reagirt energisch auf Veratrol, es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und man erhält eine krystallinische Masse, aus welcher man durch wiederholte Krystallisationen das Bibromveratrol darstellen kann; dieses ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Aus letzterem erhält man es in schönen prismatischen Krystallen, welche bei 92° schmelzen und sich ohne Zersetzung bei höherer Temperatur verflüchtigen. Es ent-

hält 54,17 p. C. Brom. Die Formel $C_{18}H_8Br_2O_4$ erfordert 54,04 p. C.

Durch längere Einwirkung von Brom auf das Veratrol entstehen an Brom reichere Substitutionsprodukte, welche nicht krystallisiren. Chlor reagirt ebenso, anfangs entsteht ein krystallinisches Produkt, dann eine pechartige Masse.

Phosphorchlorid wirkt nicht auf das Veratrol, ebenso nicht Chlorwasserstoffsäure.

Kalium umkleidet sich darin mit einer gelatinösen Masse, ohne dass man eine Wasserstoffentwickelung beobachten könnte.

Zweifach schwefligsaures Natron und salpetersaures Silberoxyd sind ohne Wirkung auf das Veratrol.

LXXVIII.

Ueber Cuminol und Cymen.

Die Homologie des Cuminols mit dem Bittermandelöl führte P. Sieveking (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 257) darauf, die Verbindungen darzustellen, welche man von ihm als einem zweisäurigen Alkohol, analog dem Benzolalkohol, erwarten durfte.

Die schon von Cahours dargestellte Chlorverbindung gewinnt man nach dem Verf. am besten, wenn 2 Th. Cuminol mit 5 Th. Phosphorsuperchlorid bis 150° erhitzt, das Produkt mit Wasser gewaschen und das schwere von Wasser befreite Oel der Destillation unterworfen wird. Das zwischen 250—260° übergehende Chlorcumol sammelt man für sich auf.

Wird Chlorcumol mit überschüssigem trocknen essigsauren Silberoxyd gemengt, so findet sogleich Erhitzung statt und mittelst Aether lässt sich der *essigsaure Cumoläther* ausziehen. Derselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers theils als Oel, theils in kleinen Krystallen; letztere schmelzen in gelinder Wärme und riechen erhitzt nach Essigsäure und Cuminol.

Beim Erhitzen des Chlorcumols mit Aether-Natron bildet sich neben Weingeist eine Flüssigkeit, die zwischen 170 und 238° destillirt und mit saurem schwefligsauren Natron krystallisirt. Der Verf. vermuthet, es sei zuerst ein Doppeläther, Aethyl-Cumoläther, entstanden, der sich nachher in Cuminol und Aether zersetzte.

Eine dem Hydrobenzamid analoge Verbindung suchte der Verf. darzustellen, indem er Cuminol in weingeistiger Lösung mit Ammoniakgas sättigte. Er erhielt einige wenige Krystalle, die zur Analyse nicht ausreichten. Alle andern Methoden zur Darstellung dieser Verbindung lieferten keine Krystalle.

Die Verbindungen, welche der Cumolalkohol liefert, sind alle sehr schwer zu reinigen und daher ihre Zusammensetzung nur aus der Analogie mit dem Benzolalkohol zu deuten.

Die Versuche, eine dem Sulphobenzid analoge Verbindung des Cymens zu gewinnen, gelingen auf keine Weise, weder mit wasserfreier noch mit rauchender Schwefelsäure. Man erhält stets nur die von Delalande schon dargestellte Cymenschwefelsäure, $C_{20}H_{14}S_2O_6$, deren Barytsalz jedoch nach dem Verf. nicht 4, sondern 3 Aeq. Krystallwasser enthält. Die Differenz liegt vielleicht darin, dass Delalande sein Cymen aus dem Campher, der Verf. aus dem Kümmelöl darstellte. Die perlglänzenden rhombischen Blättchen des *Barytsalzes* enthielten 8,7 p. C. Wasser und 22,3 p. C. Baryum, die Formel $C_{20}H_{13}BaS_2O_6 + 3\dot{H}$ verlangt 8,7 p. C. $\dot{H}$ und 22,1 p. C. Ba.

Das *Natronsalz* bildet seideglänzende Nadeln, $C_{20}H_{13}NaS_2O_6 + 5\dot{H}$, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und wie das Barytsalz ihr Wasser vollständig erst bei 170° verlieren.

Das *Kalksalz*, $C_{20}H_{13}CaS_2O_6 + 3\dot{H}$, bildet farblose Blättchen, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen.

Das *Kupfersalz* besteht aus hellgrünen, seideglänzenden Krystallen.

Das *Blei-* und *Silbersalz* färben sich beim Abdampfen ihrer Lösung und geben keine oder nur wenig Krystalle.

Chlor- und Brom-Cymen bilden sich direct, wenn auf Wasser schwimmendes Cymen mit den betreffenden Körpern in Berührung kommt. Sie sind, mit Wasser und Sodalösung gewaschen, wasserhelle ölartige Flüssigkeiten, die nicht in Wasser, schwer in Weingeist sich lösen und mit der Zeit sich freiwillig zersetzen, ebenso bei der Destillation. Sie bestehen aus $C_{20}H_{14}Cl_2$ und $C_{20}H_{14}Br_2$. Wird die Bromverbindung mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so wird alles Brom ausgeschieden und es entsteht nicht $C_{20}H_{13}Br$. Trotz der Aehnlichkeit des gebildeten Produkts mit Cymen vermuthet der Verf. die Zusammensetzung desselben $= C_{20}H_{12}$.

Wenn Chlorcymen mit rauchender Schwefelsäure vermischt wird, so bildet sich eine rothbraune Masse, aus welcher sich nach Sättigen mit kohlensaurem Baryt Krystalle des cymenschwefelsauren Baryts gewinnen lassen.

LXXIX.

Notizen.

1) *Ein neuer Kohlenwasserstoff aus dem Holztheer.*

Durch Knauss in Archangel erhielt H. Fehling einen krystallisirten Kohlenwasserstoff, der sich aus dem Theer sehr harzreicher Hölzer abgeschieden hatte. Er ist darin in so reichlicher Menge vorhanden, dass das letzte Drittel des beim Destilliren des Theers erhaltenen Destillats völlig erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol erhält man ihn in perlmutterglänzenden geruchlosen Blättchen, welche nach Fehling (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 388) in 100 Th. aus

C	91,5	91,2	91,9	91,9	91,9
H	8,4	8,4	8,4	8,3	8,3

bestehen.

Diese Zahlen entsprechen mehreren Formeln, am nächsten $C_{20}H_{11}$, $C_{30}H_{16}$, $C_{26}H_{14}$. Nach einer Mittheilung Fritzsche's ist die Formel $C_{38}H_{18}$ (92,7 C 7,2 H), gegründet auf eine Analyse der Verbindung mit Pikrinsäure. Dagegen giebt Knauss, ebenfalls in Folge einer Untersuchung der Pikrinsäure-Verbindung, die Formel $C_{30}H_{16}$:

	Gefunden in 100 Th.	Berechnet nach $C_{30}H_{16}+C_{12}H_3N_3O_{14}$.
Kohlenwasserstoff	45,8	46,2
Pikrinsäure	53,7	53,8

Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes sind folgende: er löst sich nur spärlich in siedendem Alkohol von 90 p. C., dagegen leicht in Aether, Benzin, flüchtigen und fetten Oelen. In kaltem Wasser sinkt er zu Boden, in heissem schwimmt er. Schmelzpunkt 98—99° C. In offener Schale über 100° erhitzt verflüchtigt er sich in weissen Dämpfen, während der Rückstand sich bräunt. Bei 340° in der Retorte verflüchtigt er sich noch nicht merklich, bei höherer Temperatur destillirt ein erstarrendes Oel und der Rückstand färbt sich dunkel.

Durch concentrirte Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff leicht in einen harzartigen Stoff umgewandelt, durch verdünnte Säure in gelinder Wärme entsteht neben einem Harz ein in Alkohol löslicher krystallinischer Körper.

Kalte concentrirte Schwefelsäure greift den Kohlenwasserstoff nicht an, schwärzt sich aber beim Erwärmen über 100° unter Entwickelung von schwefliger Säure. Chromsäure verwandelt ihn in ein braunes Harz.

Ueber Alkalien und Kalkerde kann der Kohlenwasserstoff anscheinend unverändert abdestillirt werden.

---

2) *Verbindungen der Chromsäure mit Quecksilberoxyd.*

Das neutrale und ein basisches Salz, welche bisher nicht bekannt waren, hat A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 244) dargestellt.

1. Wenn gelbes Quecksilberoxyd und trockne Chromsäure zu etwa gleichen Theilen in Wasser gekocht wer-

den, so erhält man ziemlich grosse rothe Krystalle von $\dot{H}g\dddot{C}r$ auf dem Boden des Gefässes und aus der Mutterlauge scheiden sich beim Eindampfen noch mehr aus. Es sind dunkelgranatrothe wasserfreie Prismen, die von Wasser in die amorphe Verbindung $\dot{H}g_3\dddot{C}r$ zersetzt werden, durch concentrirte Salpetersäure in einen gelben Körper, welcher identisch zu sein scheint mit dem durch verdünnte Schwefelsäure und durch Natronlauge entstehenden Zersetzungsprodukt $\dot{H}g_7\ddot{C}r_2$.

2. Wird die sehr verdünnte Mutterlauge von der Krystallisation des neutralen Salzes mit kohlensaurem Natron allmählich bis zur nicht völligen Neutralisation versetzt, so scheidet sich zuerst ein dunkelrother Niederschlag mit 16 p. C. $\ddot{C}r$ aus, später ein an Chromsäure reicherer (mit 20,8 p. C.) orangefarbiger und zuletzt braune, welche zufolge einer ursprünglichen Unreinheit der Chromsäure auch Chromoxyd enthielten. Den ersten Niederschlag betrachtet der Verf. als Gemenge von Hg_2Cr mit Hg_3Cr, den zweiten als Gemenge von $\dot{H}g_3\dddot{C}r$ mit $\dot{H}g\dddot{C}r$.

3. Wenn der durch kohlensaures Natron verursachte gelbe Niederschlag (2.) mit Natronlauge gekocht und nachher mit mässig concentrirter Salpetersäure behandelt wird, so entsteht ein amorphes gelbes orangefarbiges Pulver, $\dot{H}g_7\ddot{C}r_2$, welches in Salzsäure leicht sich löst und durch heisse concentrirte Schwefelsäure in weisses schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Die Entstehung desselben geschieht aus $(\dot{H}g_3\dddot{C}r+\dot{H}g\dddot{C}r)_2 + 2\dot{N}a = 2\dot{N}a\dddot{C}r + \dot{H}g + \dot{H}g_7\ddot{C}r_2$ und die Formel $\dot{H}g_7\ddot{C}r_2$ kann auch zerlegt werden in $2.\dot{H}g_3\dddot{C}r + \dot{H}g$.

Man gewinnt diese Verbindung auch durch Kochen frisch gefällten Quecksilberoxyds mit saurem chromsauren Kali, jedoch schwer von constanter Zusammensetzung, wenn nicht das anhängende chromsaure Kali durch Salpetersäure entfernt wird.

3) *Sulphobenzolamid und Sulphotoluolamid.*

Die klare ölige Flüssigkeit, welche nach R. Fittig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 277) das mit Phosphorsuperchlorid vermischte Sulphobenzolamid giebt, zersetzt sich mit Wasser und die Lösung liefert wieder Krystalle von Sulphobenzolamid $C_{12}H_7NS_2O_4$.

Wird das Amid mit dem Chlorphosphor destillirt, so verkohlt viel davon und das übergegangene dunkle Oel zerfällt mit Wasser in einen löslichen und unlöslichen Antheil. Letzterer ist wahrscheinlich Sulphobenzolchlorür, denn er liefert mit Ammoniak Sulphobenzolamid. Ersterer scheidet sich aus der wässrigen Lösung ebenfalls als Sulphobenzolamid wieder aus und brachte den Verf. auf die Vermuthung, dass das Sulphobenzolamid durch den Chlorphosphor in Sulphobenzolamidchlorür und dieses durch Wasser in Salzsäure und in Sulphobenzolamid zerlegt werde. Es war aber nicht möglich, dieses Chlorür direct durch Destillation rein abzuscheiden, noch auch mit Ammoniak ein Amid von der Formel $C_{12}H_8N_2S_2O_2$ zu erhalten.

Das *Sulphotoluolamid*, auf analoge Art wie das Sulphobenzolamid dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen, welche sich gegen Phosphorsuperchlorid genau so wie das vorige Amid verhalten. Die Zusamensetzung dieses Amids ist $C_{24}H_9NS_2O_4$.

---

4) *Ueber die Alkaloide der Nux vomica.*

Desnoix hat vor einigen Jahren in den Krähenaugen eine neue Base, das Igasurin, gefunden, welche sich vom Brucin durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Er hat von derselben aber keine Analyse und keine Aequivalentbestimmung gegeben. Schützenberger hat nun mehrere Proben von Igasurin unter den Händen gehabt, welche ihm als Brucin überliefert worden waren. Er überzeugte sich aber nach drei Bestimmungen, welche verschiedene Resultate ergaben, dass sein Produkt nicht homogen war (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 25.) *p.* 1234).

Durch Behandlung der Proben mit warmem Wasser konnte der Verf. neun neue Alkaloide abscheiden, welche sich durch ihre verschiedene Zusammensetzung von einander unterscheiden und getrennt werden können, indem man die Verschiedenheit ihrer Löslichkeit in warmem Wasser und die Zeit, in welcher sie beim Erkalten des Wassers auskrystallisiren, benutzt. Von allen abgeschiedenen Alkaloiden wurden zwei Analysen gemacht und die zweite Analyse immer mit einem durch Umkrystallisiren dargestellten Produkte.

Die Uebereinstimmung der zwei Resultate diente als Beweis für die Homogenität der Substanz.

Diese Basen sind alle farblos und besitzen einen anhaltenden und sehr bitteren Geschmack. Sie wirken fast ebenso stark auf den thierischen Organismus als das Strychnin. Alle sind in kochendem Wasser löslich, obwohl in sehr verschiedenem Grade. Sie krystallisiren in durchsichtigen Nadeln oder in perlmutterglänzenden zusammengehäuften Blättchen. Salpetersäure färbt sie roth wie das Brucin. Sie enthalten alle Krystallwasser (6—8 Aeq.), das sie bei 100° verlieren, ohne im Krystallwasser zu schmelzen, einige davon aber erweichen. Zwei können in harzartigen Zustand übergehen, derselbe ist aber nicht bleibend.

Ihre Zusammensetzung ist in folgender Uebersicht mitgetheilt, wo sie mit den Namen a), b), c) etc. Igasurin aufgeführt sind:

Strychnin = $C_{42}H_{22}N_2O_4$.
Brucin = $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 8HO$.

(a) $C_{44}H_{26}N_2O_8 + 6HO$ sehr wenig löslich.
(b) $C_{36}H_{24}N_2O_{14} + 6HO$ wenig löslich.
(c) $C_{36}H_{24}N_2O_8 + 6HO$ ziemlich „
(d) $C_{34}H_{32}N_2O_{16} + 6HO$ „ „
(e) $C_{36}H_{26}N_2O_8 + 6HO$ — — —
(f) $C_{42}H_{30}N_2O_8 + 6$ od. $8HO$ ziemlich löslich.
(g) $C_{42}H_{28}N_2O_{12} + 6HO$ sehr wenig „
(h) $C_{42}H_{26}N_2O_{12} + 6HO$ ziemlich löslich.
(i) $C_{40}H_{26}N_2O_{14} + 6HO$ „ „

Diese Basen nähern sich dem Brucin hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften, abgesehen von ihrer grossen Löslichkeit in Wasser und in Alkohol.

Man kann sie als Produkte der successiven Umwandlung des letzteren unter dem oxydirenden Einfluss der vitalen Kräfte betrachten.

---

5) *Ueber die alkoholische Gährung*

hat Pasteur folgende weiteren Untersuchungen veröffentlicht (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 5) *p.* 224):

Entgegen der allgemein angenommenen Ansicht hat der Verf. gefunden, dass sich bei der alkoholischen Gährung nicht die kleinste Menge Milchsäure bildet und dass in allen Fällen, wo sie angetroffen wird, zwei sehr bestimmte gleichzeitige Gährungen stattgefunden haben. Bei der alkoholischen Gährung entsteht nur unter seltenen und ausnahmsweisen Umständen Milchsäure; diese speciellen Verhältnisse, welche man nach Belieben hervorbringen kann, geben alsdann Veranlassung zur Entstehung der vom Verf. unter dem Namen Milchsäurehefe beschriebenen Substanz (s. dies. Journ. LXXIII, 447).

Diese neue Hefe besteht bekanntlich aus viel kleineren Kugeln, als die der gewöhnlichen Hefe sind, und es ist daher leicht mit Hülfe des Mikroskopes zu entscheiden ob ein Gemenge beider Hefen vorliegt, ob also Milchsäure vorhanden ist oder nicht.

Hierbei wirft sich die Frage auf, durch welchen Körper die bekannte saure Reaction jeder gegohrerenen alkoholischen Flüssigkeit bedingt wird, sie kann nicht in allen Fällen von Milchsäure herrühren, da diese nur ausnahmsweise entsteht. Viele Versuche zeigten, dass es die Bernsteinsäure allein ist, welche alle Flüssigkeiten von alkoholischen Gährungen sauer macht. Die Gegenwart dieser Säure ist nicht wesentlich, sie ist aber constant, und wenn man von den flüchtigen Säuren absieht, welche sich in fast unendlich geringer Menge bilden, so kann man sagen, dass die Bernsteinsäure die einzige normale Säure der alkoholischen Gährung ist. Unter allen Umständen, welche bei den Versuchen des Verf. obwalteten, wurde Bernsteinsäure und Glycerin eben so regelmässig gefunden als die Kohlensäure und der Alkohol.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.